Untersuchungen zum Kontraktionsverhalten von Proteinfasern

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von

Joachim Wendorff
aus Naugard

Marburg/Lahn 1968

E. Symon · Offset-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Untersuchungen zum Kontraktionsverhalten von Proteinfasern

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von

Joachim Wendorff
aus Naugard

Marburg/Lahn 1968

Gedruckt mit Unterstützung
des
Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 12.Oktober 1968

Tag der mündlichen Prüfung am 16.November 1968

Berichterstatter: Privatdozent Dr. G. Ebert

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F.H. Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1966 bis 1968 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr.Gotthold Ebert verdanke ich viele Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit.Für seine großzügige Förderung möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Prof.Dr.Friedrich-Horst Müller,dem Direktor des Instituts für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn,möchte ich für das große Interesse an dieser Arbeit,sowie für die Möglichkeit diese in seinem Institut durchführen zu können,danken.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die gewährten Sachmittel.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	10
2.1	Untersuchte Fasern	10
2.2	Chemische Modifizierung	10
2.3	Morphologische Modifizierung	11
2.4	Kontraktionsmessungen	11
2.5	Kalorimetrische Messungen	13
2.6	Leitfähigkeitsmessungen	15
2.7	Viskositätsmessungen	17
3.	Untersuchung des Einflusses der einzelnen Bindungsarten auf die Stabilität der Fasern	18
3.1	Modifizierung der Stärke der hydrophoben Bindungen	18
3.11	Veränderung der Struktur der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen	18
3.111	Ergebnisse aus der Literatur	18
3.112	Viskositätsmessungen	20
3.113	Kontraktionsmessungen	28
3.1131	Kontraktionsmessungen in LiBr-Lösungen	28
3.1132	Kontraktionsmessungen in weiteren Lösungen in Abhängigkeit vom Anion bzw Kation	33
3.1133	Kontraktionsmessungen in Lösungen zweier Salze	46
3.1134	Kontraktionsmessungen in D_2O und D_2O-Salz-Lösungen	47
3.12	Einführung einer Umgebung der hydrophoben Bereiche mit hydrophobem Charakter	48
3.121	Kontraktionsmessungen in wässrigen Lösungen anionaktiver Tenside	48

		Seite
3.122	Kontraktionsmessungen in wässrigen Lösungen kationaktiver Tenside	51
3.13	Ersetzung der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen durch eine nichtwässrige Umgebung	53
3.131	Viskositätsmessungen	53
3.132	Kontraktionsmessungen	55
3.2	Untersuchung des Einflusses der Disulfidvernetzungen auf die Stabilität der Fasern	59
3.3	Zusammenfassende Diskussion	63
4.	Messungen im Bereich hoher Konzentrationen der Lösungen	73
4.1	Ergebnisse aus der Literatur	73
4.2	Kalorimetermessungen	74
4.3	Die Korrelation zwischen den Kalorimeter- und den Kontraktionsmessungen	78
4.4	Leitfähigkeitsmessungen	79
4.5	Viskositätsmessungen an hochkonzentrierter Lösungen	81
4.6	Kontraktionsmessungen an morphologisch modifizierten Fasern	85
4.7	Zusammenfassende Diskussion	87
5.	Der endotherme Peak	96
5.1	Kalorimetermessungen	96
5.11	Kalorimetermessungen in Lithiumbromidlösungen	96
5.12	Kalorimetermessungen in weiteren Lösungen	99
5.2	Die Korrelation zwischen dem endothermen Peak und der Kontraktion	101

		Seite
5.3	Zusammenfassende Diskussion	106
6.	Zusammenfassung	108
7.	Literaturverzeichnis	110
8.	Lebenslauf	119

1. Einleitung

Unter den Proteinen bilden die Keratine eine spezielle Klas - se von Eiweißkörpern,die sich als Gerüstsubstanz durch ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische und biochemische Einwirkungen vor allen anderen Proteinen auszeichnet.Keratine bauen z.B.Vogelfedern,Hornsubstanzen,menschliche Haare und Wollfasern auf.An Hand von Röntgenmessungen [1-7] kann eine Einteilung der Keratine in die sogenannten

α -Keratine (Wolle,tierische Haare,Horn)
β -Keratine (verstreckte Wolle,Vogelfedern)

vorgenommen werden.

Bei den β -Keratinen liegen die Polypeptidketten in gestreckter Form vor.Die Ketten sind miteinander durch Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten NH...CO-Gruppen verbunden.Diese Gruppen liegen alle in einer Ebene,senkrecht dazu ragen die Seitenketten heraus.[8-10] Bei den α -Keratinen sollen die Polypeptidketten in den geordneten,fibrillären Bereichen in Form der α -Helix angeordnet sein.[11-13]

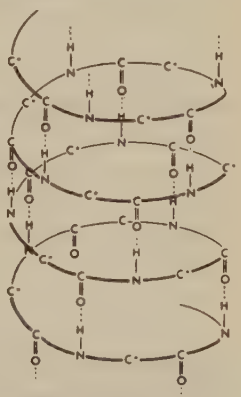


Abb.1 Modell der α -Helix (nach 12o)

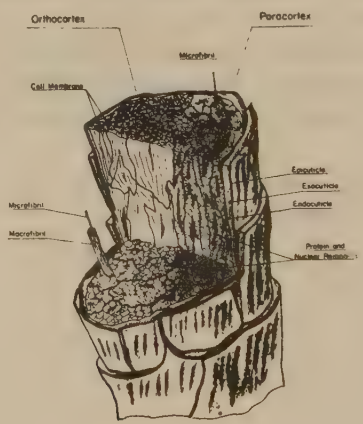
In diesem Helixmodell kommen auf eine Schraubenwindung 3,6 Aminosäuren.Jede Aminosäure ist mit der viertnächsten

durch eine Wasserstoffbrücke in Schraubenrichtung verbunden(Abb.1).Die Seitenketten stehen senkrecht zur Schraubenrichtung.Durch Dehnung des α -Keratins vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang des α -Diagramms zum β -Diagramm.[2] Die α -Helix entfaltet sich dabei.

Der Aufbau der Wollfasern,der übrigen tierischen Haare und der Humanhaare ist von sehr komplexer Natur.Morphologisch gesehen bestehen die Fasern aus

Schuppenschicht (Cuticula)[14]
Rinde (Cortex)
Mark (Medulla) (Abb.2)

Abb.2 Querschnitt durch eine Wollfaser (nach 121)



Die Schuppen greifen wie Dachziegel übereinander und sind oft sogar miteinander verhakt.Eine etwa 1oo A dicke Membran, die Epicuticula,überzieht die Oberfläche der Fasern.Sie wirkt stark diffusionshemmend.[15] Die Cuticula variiert

in ihrer Stärke bei den einzelnen Fasern beträchtlich.Bei Roß- und Humanhaaren ist sie besonders stark ausgebildet, hier liegen bis zu zehn Schichten übereinander.

Die Ausbildung der Medulla ist je nach Faserart verschieden.Sehr häufig tritt überhaupt keine Medulla auf;dies trifft vor allen Dingen bei feinen Wollen zu.

Den Hauptbestandteil der Fasern bildet die Rinde.Sie besteht aus den Spindelzellen mit einem Durchmesser von o,2 mμ und einer Länge von 8oμ,die von Zellmembranen umgeben sind.[16] Die Spindelzellen sind parallel zur Faserachse angeordnet;sie bestehen aus Bereichen mit amorpher (Matrix) und geordneter Struktur.In den amorphen Bereichen liegen die Proteinmoleküle in verknäuelter Form vor,obwohl auch hier kleine Bereiche mit geordneter Struktur vorkommen sollen.[17] In den geordneten Bereichen treten die Moleküle in Form der α-Helix auf.Bei der Wolle beträgt der Anteil der geordneten Bereiche ungefähr 3o%.[18] In ihnen liegen die Ketten jedoch nicht in der streng geordneten Form vor.

Eine Besonderheit der Wolle und Haare gegenüber anderen fibrillären Proteinen liegt in der zusätzlichen Vernetzung der Moleküle durch Cystinbrücken (-S-S-)[19] ,die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Fasern entscheident beeinflussen.Der Cystingehalt der Fasern liegt je nach der Herkunft zwischen 9 und 18 %.Man weiß,daß der größte Teil davon in der amorphen Matrix enthalten ist, während in den geordneten Bereichen wesentlich weniger vorkommt.Auch zwischen der Matrix und den geordneten Bereichen treten diese Vernetzungen auf.Sie können sowohl inter- als auch intramolekular vorliegen.Nach Woods [22] legen allein schon die Spindelzellen die Eigenschaften der Faser bei der Kontraktion fest.Diese werden nicht durch die Anordnung der Zellen zueinander oder durch Reaktionen der

Zellen miteinander hervorgerufen.

Die Denaturierung von Proteinen besteht in einer Ordnung-Unordnungs-Umwandlung, wobei dem nativen Zustand die höhere Ordnung entspricht. Der Vorgang der Denaturierung kann bei löslichen Proteinen durch zahlreiche Meßmethoden untersucht werden, wie z.B. durch Messung der optischen Drehung, der Lichtadsorption, der Viskosität, der Lichtstreuung, durch Messungen mit der Ultrazentrifuge, durch dielektrische Messungen.

Bei den unlöslichen Proteinen, wie z.B. bei den Keratinen ist die Zahl der Untersuchungsmethoden sehr viel geringer. Hier werden vor allen Dingen Röntgenmessungen, Doppelbrechungsmessungen, Kontraktionsmessungen und kalorische Messungen benutzt. Die Röntgenmessungen sind jedoch sehr aufwendig und langwierig, dynamische Messungen sind nur sehr schwer durchzuführen; Kontraktionsmessungen (Superkontraktionsmessungen) dagegen verhältnismäßig einfach.

Astbury und Woods [23] fanden 1933, daß sich gedehnte Wollfasern nach kurzzeitiger Behandlung (< 3 min) mit Wasserdampf beim Entspannen unter ihre Ausgangslänge zusammenziehen. Sie bezeichneten diese Erscheinung als Superkontraktion. Dieser Begriff wurde dann auf jede (durch verschiedene Behandlungen auch ohne vorherige Dehnung bewirkte) Kontraktion erweitert.

Superkontraktion kann man durch Erhitzen in Wasser auf etwa 130°C [24] erreichen, außerdem durch Erwärmen in wässrigen Lösungen von Formamid [25], Alkalisulfid, Alkalisulfit sowie in konzentrierten Alkali und Erdalkalisalzen.[26,27] Haly und Feughelman erkannten 1957 [28], daß die Kontraktion in 6-8 molaren LiBr-Lösungen in zwei Stufen erfolgt, wobei die erste Stufe bei Zimmertemperatur, die zweite Stufe bei

90°C gemessen wurde.Die erste Stufe der Kontraktion kann durch Auswaschen in Wasser rückgängig gemacht werden. Bei der zweiten Stufe ist das nicht mehr möglich.[31,32] Dies deutet auf chemische Vorgänge während der Kontraktion hin.Bereits nach der ersten Stufe sind die Fasern nach Haly und Feughelman [28] gummielastisch geworden.Dieses Verhalten war schon früher von Harrison [29] sowie von Elöd und Zahn [25] an superkontrahierten Keratinfasern gefunden worden.Nach Haly und Snaith [30] geht das Röntgendiagramm bei der Kontraktion vom α -Diagramm in ein amorphes Diagramm über.Außerdem verschwindet hierbei die Doppelbrechung.Man könnte also von einem Schmelzen der geordneten Struktur sprechen;der Begriff Ordnungs-Unordnungsübergang ist aber zweifellos geeigneter zur Beschreibung dieses Vorgangs.[39] Bei diesem Übergang sollten Wärmeeffekte auftreten.Auf diesen Aspekt soll weiter unten eingegangen werden.

Die Stabilität der Sekundär- und der Tertiärstruktur von Proteinen wurde bis vor wenigen Jahren nur auf die Existenz von Disulfidbrücken,Wasserstoffbrücken und Salzbrücken zurückgeführt.Nach Jakobson und Linderström-Lang [82] sollen jedoch die Salzbrücken in Wasser nicht beständig sein, während nach Schellman [80] und Irving [81] die Wasserstoffbrücken keinen Einfluß auf die Stabilität der Struktur von wässrigen Proteinlösungen haben.Dieses Ergebnis kann man jedoch aus Gründen,die weiter unten angeführt werden, nicht auf das Verhalten von Keratinfasern in wässrigen Lösungen von Salzen übertragen.

Kauzmann [79] wies 1959 darauf hin,daß die Seitenketten nichtpolarer Aminosäuren wie z.B.Valin,Alanin oder Leucin im Wasser inter- oder intramolekulare 'Mizellen' bilden können.Er bezeichnete die so zustande kommenden Bindungen als hydrophobe Bindungen.In der Nähe nichtpolarer Ketten

erhöht sich die Ordnung des Wassers,dies führt zu einer Entropieerniedrigung.Deshalb sind die Kohlenwasserstoffe in Wasser nur wenig löslich,obwohl $\Delta H < 0$ ist. ΔS muß dann also so stark negativ sein,daß die negative Lösungsenthalpie überkompensiert wird und somit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ positiv ist.[83-90]

In der wässrigen Phase ist nun die geordnete Konformation des Proteins stabiler als die ungeordnete,weil mit einer Öffnung der hydrophoben Bindungen die Kontaktfläche der daran beteiligten unpolaren Gruppen mit dem Wasser zunimmt.Dadurch wird der Anteil von geordneten Strukturen im umgebenden Wasser erhöht.Die damit verbundene Entropieabnahme bewirkt aber,daß die freie Energie des Systems positiver wird.[91] Obwohl die Seitenketten der Proteine relativ kurz sind,können sie sich zu stabilen hydrophoben Bereichen zusammenlagern,da sie fest an der Hauptkette verankert sind und dadurch ihre translatorischen Freiheitsgrade verloren haben.[92] Nach Singer [93] liefern die hydrophoben Bindungen zwar den stärksten Beitrag zur Stabilität der Proteine in Wasser,ihre Wirkung ist aber nicht spezifisch genug,um eine bestimmte Konformation vorzuschreiben.Dies geschieht vielmehr durch elektrostatische Wechselwirkungen und durch Wasserstoffbrückenverbindungen.Außerdem spielen sterische Faktoren eine erhebliche Rolle.Wasserstoffbrückenbindungen in hydrophoben Bereichen können die Konformation stabilisieren,da hier das Wasser verdrängt worden ist und somit keine Konkurrenzwasserstoffbrücken mehr zu den Protein-Proteinwasserstoffbrücken vorhanden sind.Außerdem kommen die Salzbrücken für die Stabilisierung der Konformation in Betracht.

Einen direkten Hinweis auf die Existenz hydrophober Bereiche gelang Kendrew durch die Röntgenstrukturanalyse von Myoglobin.[94] Er konnte zeigen,daß sich alle nicht-

polaren Seitenketten des Myoglobinmoleküls im Inneren befinden,während die polaren Seitenketten nach außen in die wässrige Umgebung zeigen.

Viele Meßergebnisse an Proteinen lassen sich gut mit der Annahme hydrophober Bereiche erklären,z.B.führten von Hippel und Wong [95-98] den Einfluß von Neutralsalzen auf die Denaturierungstemperatur von Ribonuclease und von Kollagen auf die Beeinflussung der hydrophoben Bindungen zurück.Nach ihren Vorstellungen bilden die Ionen der Salze Zentren,um die sich die Wassermoleküle geordnet lagern. Die Zahl der freien Wassermoleküle wird dadurch so klein, daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes von der gefalteten Form des Proteins zur entfalteten Form auftritt. Auch die Herabsetzung der thermischen Stabilität durch Wasser-Alkohol-Gemische auf Ribonuclease,Kollagen und Wolle wurde auf eine Schwächung der hydrophoben Bereiche zurückgeführt.[99-105] Hier wurde gezeigt,daß gerade auch bei den Faserkeratinen hydrophobe Bindungen eine wichtige Rolle spielen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ergab sich für uns folgende Fragestellung:
Wie kann man die Einflüsse von hydrophoben Bindungen,Wasserstoffbrückenbindungen und Cystinbrücken auf die Eigenschaften der Fasern voneinander abtrennen,um so zu einer genaueren Aussage über die Wirkung der einzelnen Bindungen auf das Kontraktionsverhalten und damit auch auf die Stabilität der Faser zu kommen.Die Stärke der hydrophoben Bindungen kann man nach unseren Vorstellungen auf drei verschiedene Arten modifizieren.

1)Die Struktur der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen wird modifiziert.

2)Die Umgebung der hydrophoben Bindungen wird hydrophober gemacht.
3)Die wässrige Umgebung der hydrophoben Bindungen wird durch eine nichtwässrige Umgebung ersetzt.

Wird der Einfluß der gleichzeitig auftretenden Modifizierung der Wasserstoffbrückenstruktur abgetrennt,so erhält man eine Aussage über den Einfluß der hydrophoben Bindungen auf die Stabilität der Faser.
Der Einfluß der Cystinbrücken auf das Kontraktionsverhalten der Fasern kann durch Messungen an Fasern mit unterschiedlicher Disulfidvernetzung untersucht werden.

Im ersten Teil der Arbeit soll die oben dargestellte Fragestellung behandelt werden.Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Kontraktionsverhalten der Fasern in hochkonzentrierten Elektrolytlösungen,da hier neue Effekte hinzukommen.In diesem Gebiet tritt eine zweistufige Kontraktion auf [28],wobei mit wachsender Konzentration der Lösung beide Stufen zu höheren Temperaturen verschoben werden.Ebert wies erstmalig darauf hin,daß dieses Verhalten auf die spezielle Struktur der hochkonzentrierten Lösungen zurückgeführt werden kann.[36,45]

Über die genaue Struktur solcher hochkonzentrierter Lösungen weiß man noch verhältnismäßig wenig;eine umfassende Theorie dieser Systeme besteht noch nicht.Es ist nur bekannt,daß z.B.hochkonzentrierte Lösungen von LiCl und LiBr eine Struktur haben,die der Struktur der entsprechenden Hydrate sehr ähnlich ist.(Röntgenmessungen von Beck[67])
Sie unterscheiden sich dadurch erheblich von den verdünnten Lösungen.Nach den Röntgenuntersuchungen von Danilow und Neimark [68,69] tritt bei derartigen Lösungen unterhalb einer bestimmten Temperatur und in einem bestimmten Konzentrationsintervall eine Entmischung in wasserarme und in wasserreiche Gebiete auf.Die wasserarmen Gebiete

weisen eine Struktur auf,die denen der entsprechenden Hydrate ähnelt.Man könnte von Clustern mit Hydratstruktur sprechen,die in einem Quasieutektikum [70] neben wasserreichen Bereichen vorliegen.Bei hohen Temperaturen erfolgt der Übergang von der gestörten Wasserstruktur (niedrige Konzentration an Gelöstem) zu der hydratähnlichen Struktur (hohe Konzentration) kontinuierlich.[69] Die Cluster müssen also mit wachsender Temperatur abgebaut werden bis eine einheitliche Struktur vorliegt.Nach Ebert bewirken diese Cluster bei niedrigen Temperaturen eine Hemmung der Adsorption,so daß erst bei höherer Temperatur eine Adsorption und damit auch eine Kontraktion einsetzen kann.Um diese Vorstellungen zu prüfen und zu festigen,wurden

1)Strukturuntersuchungen an den verschiedenen Lösungen durch Viskositätsmessungen vorgenommen,

2)die Adsorption des jeweiligen Elektrolyten durch Kalorimetermessungen und Leitfähigkeitsmessungen untersucht und

3)durch eine chemische und morphologische Modifizierung der Fasern der Einfluß der Faserstruktur auf die Adsorption untersucht. Dies sollte Hinweise auf die Clustergröße ergeben.

Der dritte Teil der Arbeit behandelt Wärmeeffekte,die bei der Kontraktion von Fasern auftreten.F.H.Müller und Ebert [36] beobachteten bei kalorischen Messungen einen endothermen Peak in dem Temperaturintervall,in dem auch eine Kontraktion auftrat.Um die Ursache der Wärmeaufnahme zu untersuchen,wurden Kalorimetermessungen an verschiedenen Fasern in unterschiedlichen Lösungen vorgenommen.Parallel laufende Kontraktionsmessungen sollen eine Zuordnung von Peak und Kontraktion ermöglichen.

2. Experimentelles

2.1 Untersuchte Fasern

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir

Lincolnwolle (Kammzug)
Blackface Wolle (Vlies)
Kid Mohair (Vlies)
Roßhaare
Humanhaare
Entbastete Bombyx mori -Seide

Die verwendeten Wollen waren durch mehrmaliges Waschen mit Petroläther, Alkohol und Wasser gereinigt worden. Beim Roßhaar, das von einem gesunden Tier stammte, erfolgte die Reinigung durch mehrmaliges Waschen in Wasser, Petroläther, Alkohol und wieder in Wasser. Das Humanhaar stammte von einem zehnjährigen Mädchen. Das Haar war von der Trägerin nur mit den üblichen Haarwaschmitteln behandelt worden; eine oxidative oder reduktive Vorbehandlung mit H_2O_2 bzw Thioglykolat hat also nicht stattgefunden. Die Reinigung erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie bei den anderen Keratinfasern. Die Fasern wurden nach dem Abpressen auf Filterpapier im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ getrocknet.

2.2 Chemische Modifizierung

Der Cystingehalt wurde durch mehrmalige Reduktion mit Natriumthioglykolat-Lösung stufenweise herabgesetzt.[35] Die Blockierung der SH-Gruppen erfolgte bei einem Teil der Proben durch Methyljodid. Hierbei wird zwar, wie Ebert[36,37] nachwies, bis zu 67% des in den Keratinfasern vorhandenen Schwefels eliminiert. Messungen ergaben jedoch, daß diese Abspaltung auf das Verhalten der Faser bei der Kontraktion kaum einen Einfluß hat. Die Blockierung bei dem anderen Teil der Proben wurde mit Natriumjodacetat vorgenommen.

Bei diesem Verfahren tritt nach Ebert keine Schwefelabspaltung auf.Der Cystingehalt wurde nach dem von Zahn und Traumann [38] modifizierten kolorimetrischen Verfahren nach Folin-Shinohara bestimmt.Beim Seidenfibroin wurden kovalente Vernetzungen durch 4,4'-Difluor 3,3'-Dinitrodiphenylsulfon (FF-Sulfon) eingeführt. Hierbei reagieren die freien Aminogruppen der basischen Aminosäuren.

2.3 Morphologische Modifizierung

Zur Entfernung der Cuticula wurden Roßhaare,Humanhaare und Lincolnwolle in ein Gerät eingespannt,das es erlaubte,die Fasern mit etwa 3oo Upm um die eigene Achse rotieren zu lassen.Die Spannung der Fasern wurde dabei so gering gehalten, daß keine meßbare Längenänderung auftrat.Mit Hilfe einer Rasierklinge wurde nun bei gleichmäßigem Druck durch schabende Bewegungen die Cuticula abgehoben.Das Ergebnis des Schabens wurde an Hand von später zu besprechenden Kontraktionsmessungen kontrolliert.Auch Untersuchungen der Fasern unter dem Mikroskop ließen eine Kontrolle des Schabvorganges zu.Eine schnelle Rotation der Faser beim Schaben erwies sich als unumgänglich,da sonst keine gleichmäßige Entfernung der Cuticula gewährleistet war.

2.4 Kontraktionsmessungen

Kontraktionsmessungen sind bisher auf unterschiedliche Art vorgenommen worden.So wurde z.B.die Faser bei meist zwei konstanten Temperaturen (häufig bei 2o° und 9o° C) in das jeweilige Medium eingebracht und die Kontraktion bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.Ausgewertet wurde hierbei sowohl die Kontraktion als Funktion der Zeit als auch der Betrag der Kontraktion.Es ist einsichtig,daß bei dieser Methode sehr viel Information verloren geht,weil weder die Temperatur des Konzentrationsbe-

ginns noch der temperaturabhängige Verlauf der Kontraktion erfaßt werden kann.Diese Information erhält man bei Kontraktionsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Mandelkern und Mitarbeiter [39] wählten hierbei eine Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/Tag,um den Übergang in Gleichgewichtsnähe durchzuführen.Bei der Superkontraktion handelt es sich jedoch um einen irreversiblen Prozeß.Er kann also - wie auch Mandelkern et al.feststellten - nicht durch eine Temperaturerniedrigung rückgängig gemacht werden.Oberhalb von 4o-5o°C wird der Prozeß von chemischen Vorgängen begleitet.Aus thermodynamischen Gründen ist daher eine so geringe Aufheizgeschwindigkeit nicht erforderlich.Allerdings sollte aus kinetischen Gründen möglichst langsam aufgeheizt werden.Wir mußten jedoch bei unseren Messungen Aufheizgeschwindigkeiten von 3o° bzw 45° C/h verwenden,da die Korrelation von Kontraktion und kalorischen Effekten interessierte und daher beide Messungen mit derselben Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt werden mußten.Bei den kalorischen Messungen erwiesen sich aber Aufheizgeschwindigkeiten von 3o° bzw 45°C/h als optimal.

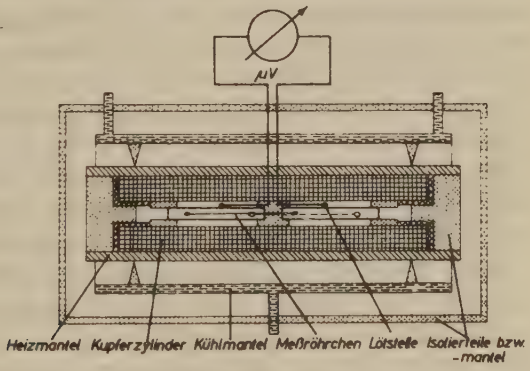
Für die Messungen wurden die Fasern am oberen Ende mit Hilfe zweier Knoten an einem Metallhaken befestigt [4o],wobei sie, um jede Verunreinigung zu vermeiden,nur mit Pinzetten angefaßt wurden.Am unteren Ende befestigten wir auf dieselbe Weise ein ringförmiges Gewicht von 2o mg,um auf diese Weise die Fasern in einer angenähert gestreckten Lage zu halten.Durch Variation des Gewichtes wurde sichergestellt, daß hierdurch das Kontraktionsverhalten nicht beeinflußt wird.Die Fasern wurden nun in ein Reagenzglas mit einer Verjüngung in der Mitte eingebracht,die dem oberen Haken einen Halt bot.Nach Zugabe der jeweiligen Lösung wurde das Probenröhrchen oben zugeschmolzen und in ein Silikonölbad eingebracht,das sich in einem Glastrog befand.Mit Hilfe

eines Thermosistors (Platin-Widerstandsthermometer), eines Thermostaten der Firma Haake und eines Programmgebers wurde die Temperatur des Ölbades mit der eingestellten Aufheizgeschwindigkeit linear hochgeregelt. Für Messungen unterhalb der Zimmertemperatur wurde die Apparatur in eine Kühlzelle der Firma Linde eingebracht, in der man Temperaturen bis zu -25°C erreichen kann. Die Längenänderungen der Fasern wurden mit Hilfe eines Kathetometers der Firma Spindler und Hoyer (Göttingen) bis auf o,o2 mm genau abgelesen. Bei einer Ausgangslänge der Fasern von etwa 4 cm entspricht dies einer Meßgenauigkeit von o,1 %.

2.5 Kalorimetrische Messungen

Wir verwendeten für unsere Messungen ein Zwillingsdifferenzkalorimeter nach F.H.Müller und Martin [41-43] in der von Kilian weiterentwickelten Ausführung.[44-46] (Abb.3)

Abb.3 Querschnitt durch das Kalorimeter



Die zu messende Probe wird in ein Glasröhrchen von 8 mm Durchmesser und ca 6o mm Länge zusammen mit der Lösung

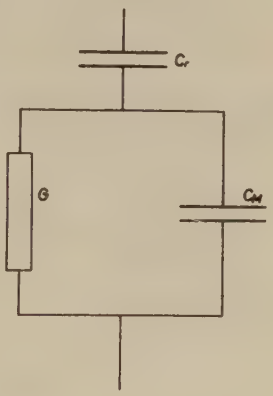
eingeschmolzen.Die Lösungsmenge beträgt 1 ml,die Fasermenge etwa 2oo mg.Das Glasröhrchen mit der Meßprobe befindet sich in einem der beiden Röhrchen,die symmetrisch in der Bohrung eines horizontal liegenden Zylinderblocks angeordnet sind.Das Vergleichsröhrchen enthält ein gleichschweres Glasröhrchen,das allein die Lösung oder reines Wasser enthält.Der Zylinderblock wird streng linear hochgeheizt.Registriert wird dabei die Differenztemperatur, die während der Aufheizung zwischen den Röhrchen auftritt, und die jeweilige Temperatur der Probe beim Aufheizen. Beide Temperaturwerte werden durch einen Schreiber der Firma Kipp und Zonen in Verbindung mit einem Meßstellenwähler fortlaufend registriert.Tritt beim Aufheizen ein Temperaturunterschied zwischen Meß- und Vergleichsröhrchen - z.B.als Folge einer Umwandlung - auf,so registriert der Schreiber einen Peak.Die Fläche unter diesem Peak ist der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge proportional. Bei den hier vorliegenden Messungen betrug der Proportionalitätsfaktor o,o85 cal/cm^2;er wurde durch Messungen an Substanzen mit bekannter Schmelzwärme ermittelt.Die Eichung der Temperatur erfolgte durch Messungen an niedrigmolekularen Stoffen mit definiertem Schmelzpunkt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei den meisten Messungen 42°C/h,einige Messungen wurden mit 12o° C/h und mit 3o° C/h durchgeführt.Die gewählten Aufheizgeschwindigkeiten sind so gering,daß die Temperaturdifferenz sowohl innerhalb des Meßröhrchens als auch zwischen Meßröhrchen und Vergleichsröhrchen klein gegen die Temperaturdifferenz zwischen den Röhrchen und der Innenwand des Ofens ist.Dies wurde erreicht durch eine geeignete Dimensionierung des Luftspaltes zwischen den Röhrchen und der Zylinderinnenwand,durch die Halterung der Röhrchen mittels spezieller Keramikträger und durch eine geeignet gewählte Wärmekapazität des Systems.Um auch bei tieferen Temperaturen messen zu können,wurde das Kalorimeter in der Kühlzelle der Firma Linde installiert.

Die Umwandlungswärmen können auf ± 1o%, bei sehr flachen breiten Peaks auf ± 15% genau bestimmt werden; die Umwandlungstemperatur auf ± 1,5°. Der hauptsächliche Fehler bei der Bestimmung der Wärmemenge kommt durch Abtrennungsschwierigkeiten zustande, die durch die Anderung der spezifischen Wärme der Probe und durch den breiten Verlauf des untersuchten Vorganges bedingt sind. Fragen der Auswertung der Kalorimeterdiagramme sind von Adam und F.H.Müller ausführlich behandelt worden,[47] so daß in dieser Arbeit darauf verzichtet werden soll.

2.6 Leitfähigkeitsmessungen

Bei den üblichen Leitfähigkeitsmessungen wird die zu untersuchende Substanz zwischen zwei Elektroden gebracht, an die eine Gleichspannung oder eine niedrigfrequente Wechselspannung angelegt wird.

Abb.4 Ersatzschaltbild der Meßzelle



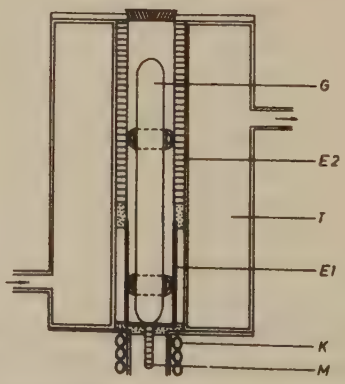
Dieses Verfahren kann zu Schwierigkeiten führen, wenn z.B. das Material der Elektroden einen schädlichen Einfluß auf die zu untersuchende Substanz hat. Schwierigkeiten können

auch auftreten,wenn an einem abgeschlossenem System (z.B.in einem zugeschmolzenem Glasröhrchen) bei hoher Temperatur oder bei hohem Druck Messungen durchgeführt werden sollen. Für diese und ähnliche Messungen wurde ein Hochfrequenzleitfähigkeitsmeßgerät entwickelt,bei dem die Elektroden nicht in direktem galvanischen Kontakt mit dem Meßobjekt stehen.[48)]

Eine 'kontaktlose' kapazitive Meßzelle kann in guter Näherung durch eine Ersatzschaltung aus zwei Kondensatoren und einem Widerstand dargestellt werden.(Abb.4) Die Meßzelle liegt parallel zu dem Abstimmkondensator und der Induktivität eines Schwingkreises.Ein Gang in den Werten des Meßobjektes (z.B.beim Aufheizen) bedingt einen Gang in der Kapazität und dem Widerstand der Meßzelle.Auf diese Weise wird der Schwingkreis verstimmt.Die Stärke der Verstimmung ist dann ein Maß für die Veränderung der Werte des Meßobjektes.Für unsere Messungen benutzten wir das Gerät HFT 3o der Firma WTW/Weilheim,das bei einer Frequenz von 3o MHz arbeitet.

Abb.5 Meßzelle für Leitfähigkeitsmessungen

E1 Elektrode 1
E2 Elektrode 2
T Temperiermantel
G Meßröhrchen
M Mittelleiter
K Kühlung



Um die Proben in den zugeschmolzenen Glasröhrchen messen zu können, entwickelten wir eine temperierbare Meßzelle (Abb.5), die durch einen Thermostaten mit Thermosistor und Programmgeber mit den gleichen Aufheizgeschwindigkeiten, wie sie bei den übrigen Messungen vorlagen, aufgeheizt wurde. Die Registrierung der Temperatur und der Leitfähigkeitsänderung erfolgte durch einen Schreiber mit Meßstellenwähler der Firma Kipp und Zonen.

2.7 Viskositätsmessungen

Die Ermittlung der Viskosität der Lösungen erfolgte mit Hilfe eines Ubbelohde Viskosimeters. Es wurde jeweils die Durchflußzeit der verschiedenen Lösungen bei variierter Konzentration und Temperatur gemessen und mit der Durchlaufzeit von destilliertem Wasser verglichen. Auf die absoluten Viskositätswerte kam es uns in diesem Zusammenhang nicht an. Die Temperierung erfolgte in einem Wärmebad, das mit Hilfe eines Thermostaten und eines Thermosistors auf 1/10°C konstant gehalten wurde. Zur Messung bei Temperaturen, die unterhalb der Zimmertemperatur liegen, wurde die Apparatur in die Kühlzelle eingebracht. Weder bei den konzentrationsabhängigen noch bei den temperaturabhängigen Messungen lassen sich die Meßergebnisse auf den Einfluß der unterschiedlichen Dichte der Lösungen zurückführen. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte liefert nur eine Korrektur.

3. Untersuchung des Einflusses der einzelnen Bindungsarten auf die Stabilität der Fasern

3.1 Modifizierung der Stärke der hydrophoben Bindungen

3.11 Veränderung der Struktur der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen

3.111 Ergebnisse aus der Literatur

Die Struktur des Wassers kann durch Zugabe von Salzen verändert werden. Dabei kann bei niedrigen Konzentrationen der Salze die Einwirkung auf zwei Arten geschehen.[50-54]

a) Es kann 'Strukturbrechung' vor allem durch große Anionen wie Br^-, J^-, NO_3^-, ClO_4^- auftreten. Auch große Kationen wie Rb^+, Cs^+ wirken strukturbrechend und zwar durch die Lösung von Wasserstoffbrücken im elektrischen Feld der Ionen. Es bildet sich keine bezüglich der Wasserstruktur geordnete Hydrathülle aus. Die Begriffe Strukturbrechung oder negative Hydratation [52] beschreiben also den Abbau der Wasserstruktur, d.h. der fluktuierenden Cluster über Zwischenstufen zu den Einzelmolekülen hin.

b) Es kann 'Strukturbildung' auftreten. Es werden strukturierte Ionen-Hydrathüllen aufgebaut, in denen die H_2O Moleküle relativ starr orientiert sind. Den Baugesetzen der Wasserstruktur braucht diese Ordnung nicht zu folgen. Nach Wicke liegen Anzeichen dafür vor, daß die Verknüpfungen zwischen den Wassermolekülen eher in Form von nichttetraedrischen Wasserstoffbrücken vorliegen.[54] Man spricht auch von einer Hydration zweiter Art.[53]

Diese Vorstellungen entwickelten sich aus Mikrowellenmessungen,[59,60] aus Messungen der spezifischen Wärme,[55-58] aus Kernresonanzmessungen,[61-64] Röntgenmessungen,[66] Messungen der Viskosität [65] und des Selbstdiffusionskoeffizienten von H_2O in den Lösungen.[65]

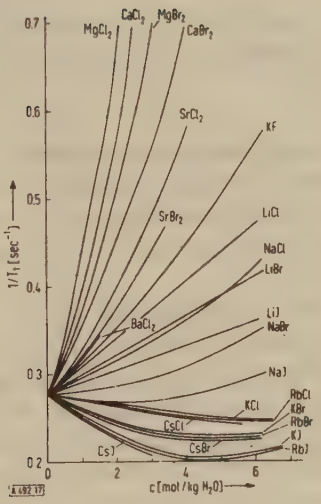


Abb.6 Kernresonanzmessungen an anorganischen Salzen (nach 62)

Es ergibt sich für die Ionen anorganischer Salze im allgemeinen folgende Reihenfolge beim Übergang von der strukturbildenden zur strukturbrechenden Wirkung:

$$Mg^{++}, Ca^{++}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Rb^{+}$$
$$F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, NO_3^{-}, J^{-} \qquad \text{(Abb.6)}$$

Der Übergang zwischen Strukturbrechung und Strukturbildung macht sich je nach der Meßmethode bei unterschiedlichen Ionen bemerkbar, auch wenn die Reihenfolge übereinstimmt.

Tetraalkylammoniumsalze sowie Alkaliformiate,-acetate, -propionate bewirken eine Hydratation zweiter Art. Bei der Einwirkung der Salze auf die Wasserstruktur muß man natürlich sowohl die Wirkung des Kations als auch die des Anions beachten, da bei der Messung über beide Effekte gemittelt wird. Es kann z.B. der Fall auftreten, daß die strukturbrechende Wirkung des Anions durch die struktur-

bildende Wirkung des Kations überkompensiert wird,und so insgesamt eine strukturbildende Wirkung beobachtet wird.

Eigene Kernresonanzmessungen an weiteren anorganischen Salzen,in deren wässrigen Lösungen auch Kontraktionsmessungen vorgenommen werden sollten,ergaben,daß sowohl $MgSO_4$ als auch Li_2SO_4,$(NH_4)_2SO_4$ strukturbildend wirken.

3.112 Viskositätsmessungen

Um einen Überblick über die Einwirkung der Salze,in deren wässrigen Lösungen wir Kontraktionsmessungen vornehmen wollten,auf die Wasserstruktur zu bekommen,nahmen wir Viskositätsmessungen an ihnen vor.Die Messungen erfolgten sowohl bei konstanter Temperatur und variierter Konzentration als auch bei konstanter Konzentration und variierter Temperatur.

a)Messungen bei konstanter Temperatur (21,5°C)

Bei den Messungen ergab es sich,daß durch Zusatz von Salzen die Durchflußzeit (und damit die Viskosität) zunehmen oder abnehmen kann.

Lithiumsalze (Abb.7)

Bei den Li-Salzen sinkt nur für LiJ bis zu einer Konzentration von etwa 3 n die Viskosität ab,um mit wachsender Konzentration wieder anzusteigen.Die 5n Lösung hat wieder die Viskosität des Wassers erreicht.Der Anstieg der Viskosität bei höheren Konzentrationenist ein Hinweis auf die bei hohen Konzentrationen sich ausbildende besondere Struktur der Lösung,die später noch besprochen wird. Bei den übrigen Salzen tritt mit zunehmender Konzentration ein Anstieg der Viskosität auf.Dieser Anstieg wächst in der Reihenfolge ClO_4^-,Br^-,SCN^-,Cl^-,NO_3^-,SO_4^{--},formiat, acetat.

Abb.7
Viskosität von Lithiumsalz-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

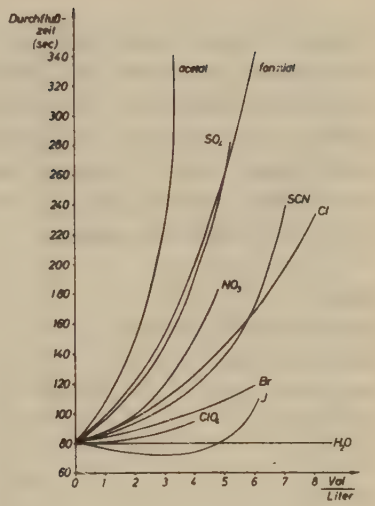
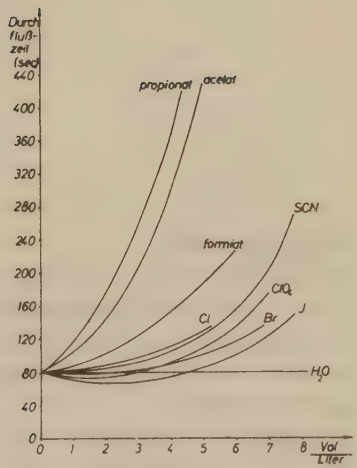


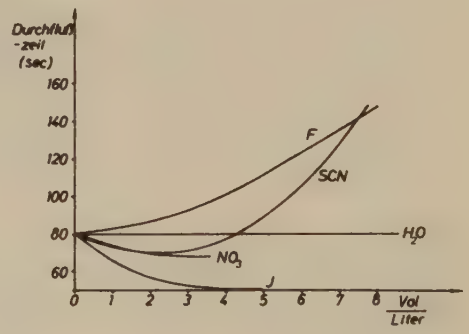
Abb.8
Viskosität von Natriumsalz-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration



Natriumsalze (Abb.8)
Bei den Natriumsalzen treten ähnliche Ergebnisse wie bei den Li-Salzen auf. Allerdings verlaufen hier sowohl die

Viskosität des Jodids als auch die des Bromids und des Perchlorats bei niedrigen Konzentrationen unterhalb des Viskositätswertes für Wasser. Die weitere Reihenfolge stimmt mit der der Li-Salzen überein. Bei Konzentrationen, die oberhalb von 4 n liegen, steigt die Viskosität des Perchlorats stärker als die des Bromids an, so daß es zu einer Überschneidung kommt.

Abb.9
Viskosität von Kaliumsalz-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration



Kaliumsalze (Abb.9)
Unter den hier untersuchten Verbindungen setzen die K-Salze die Viskosität gegenüber Wasser am stärksten herab. Die Viskosität nimmt in der Reihenfolge J^-, NO_3^-, SCN^-, F^- zu, wobei bei niedrigen Konzentrationen nur F^- die Viskosität erhöht.

Calciumsalze (Abb.10)
Bei den Ca-Salzen wirkt nur das Jodid erniedrigend auf die Viskosität, während bei niedrigen Konzentrationen die Viskosität in der Reihenfolge Br^-, NO_3^-, Cl^- zunimmt.

Abb.10
Viskosität von Calciumsalz-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

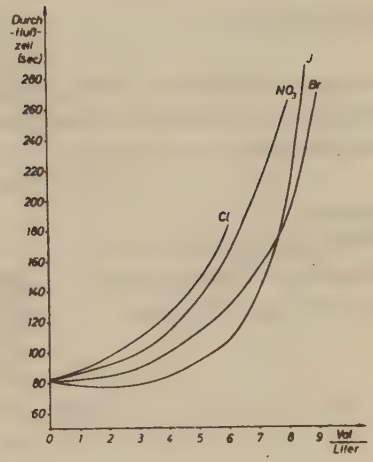
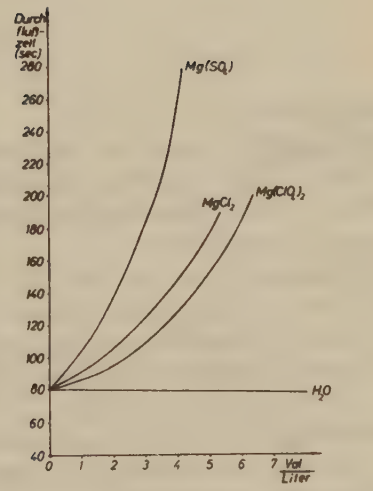


Abb.11
Viskosität von Magnesiumsalz- Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

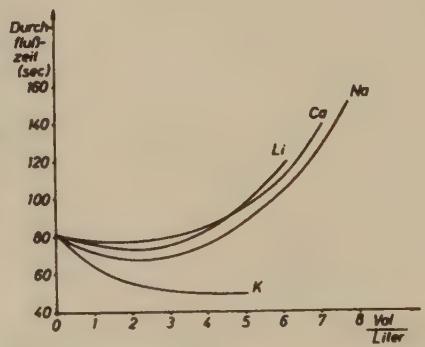


Magnesiumsalze (Abb.11)
Alle Mg-Salze bewirken eine Erhöhung der Viskosität. Diese Erhöhung verstärkt sich in der Reihenfolge Perchlorat,

Chlorid, Sulfat.

Vergleicht man bei festem Anion und variablem Kation den Viskositätsverlauf bei zunehmender Konzentration, so erhält man folgende Ergebnisse.

Abb.12
Viskosität von Jodid - Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration



Jodide (Abb.12)
Für die Jodide nimmt die Viskosität in der Reihenfolge K^+, Na^+, Li^+, Ca^{++} zu, wobei für niedrige Konzentrationen alle Werte unterhalb dem des Wassers liegen.

Rhodanide (Abb.13)
Bei Rhodanid liegt nur der Wert für das Kalium bei niedrigen Konzentrationen unterhalb des Wertes von Wasser. Für Natrium und Lithium liegt die Viskosität im ganzen Konzentrationsgebiet oberhalb der des Wassers.

Nur in geringem Maße konzentrationsabhängig verläuft die Viskosität für Harnstoff und Guanidinhydrochlorid. (Abb.14) Es scheinen hier nicht oder nur in einem geringen Maße die Effekte aufzutreten, die bei höheren Konzentrationen den steilen Anstieg der Viskosität bei den übrigen Salzlösun-

gen bewirken.

Abb.13
Viskosität von Rhodanid-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

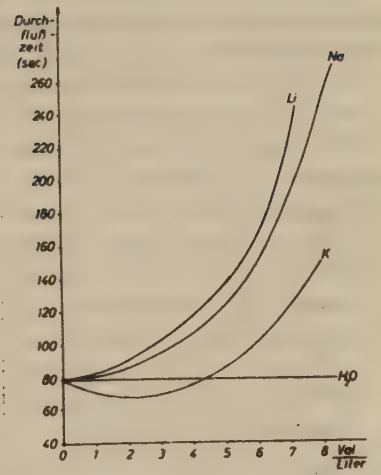
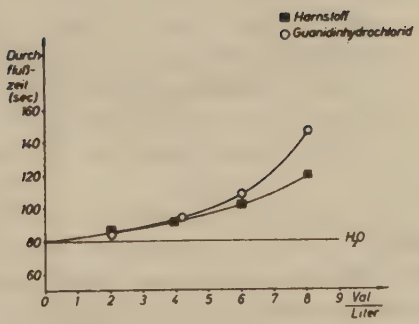


Abb.14
Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen



Trägt man in einem Schema sämtliche Werte für die Viskosität der einzelnen Lösungen bei einer festen Temperatur

(21,5°C) und bei einer festen Konzentration (2 Val/Liter) auf, so ist die Einwirkung der verschiedenen Salze auf die Wasserstruktur besonders gut erkennbar.

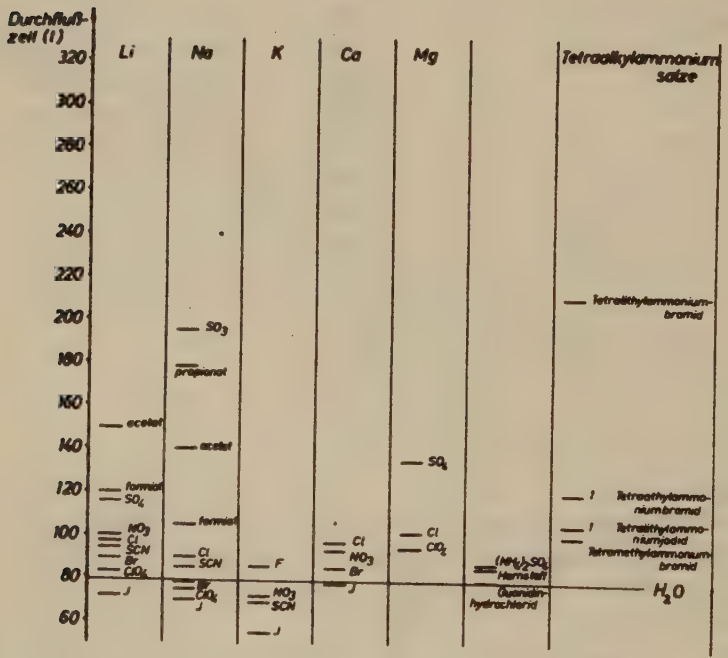


Abb.15
Viskosität bei konstanter Temperatur (21,5°C) und konstanter Konzentration (2 Val/Liter)

Wie aus Abb.15 ersichtlich ist, wirken die Jodide besonders stark viskositätserniedrigend. Daraus kann also ge-

folgert werden,daß dieses Anion einen besonders stark strukturbrechenden Einfluß auf die Wasserstruktur hat. Beim Kaliumjodid macht sich dies besonders intensiv bemerkbar,da hier auch das Kation strukturbrechend wirkt. Das Li-Ion hingegen bildet bekanntlich geordnete Hydrathüllen aus,so daß hier die Viskositätsabnahme gegenüber Wasser geringer ist als beim KJ.Dieser Einfluß des Kations macht sich bei den Rhodaniden,Perchloraten,Nitraten und Halogeniden noch stärker bemerkbar.Hier findet man z.T. besonders bei den Li-Salzen infolge der bereits erwähnten Mittelung sogar eine Erhöhung der Viskosität.Bei den Mg- und Ca-Salzen macht sich die Bildung relativ starrer Hydrathüllen - infolge der zweifach positiven Ladung - auf die Viskosität besonders bemerkbar.Es fällt auf,daß Li_2SO_4 und $MgSO_4$ die Viskosität erheblich vergrößern. Man kann daraus schließen,daß,wie ja auch aus dem stark hygroskopischen Charakter der Schwefelsäure folgt,das SO_4^{--}-Anion eine ausgedehnte Hydrathülle ausbildet und damit die Viskosität heraufsetzt.Beim Ammoniumsulfat ist zu berücksichtigen,daß das NH_4 - Ion dem Kaliumion in physikalischer Beziehung sehr ähnlich ist und daher einen strukturbrechenden Charakter hat.Da außerdem auf ein SO_4^{--} - Ion zwei NH_4 - Ionen entfallen,wird deren Einfluß auf die bei der Viskosität stattfindenden Mittelung besonders groß sein.Aus diesen Gründen ist die Viskosität der Ammoniumsulfatlösung nicht so stark erhöht wie die der Lithiumsulfat- und der Magnesiumsulfatlösung.

Besonders ausgeprägt ist die Viskositätszunahme bei den Lösungen der Formiate,Acetate und Propionate.

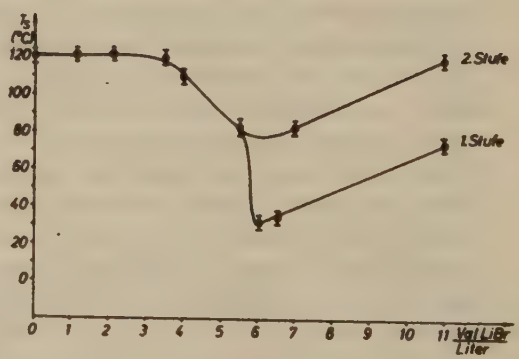
Die Tetraalkylammoniumsalze wirken bis auf das Tetramethylammoniumjodid viskositätserhöhend.Die Wirkung nimmt mit wachsender Kettenlänge zu,außerdem in der Reihenfolge Jodid,Bromid,Chlorid.

3.113 Kontraktionsmessungen

3.1131 Kontraktionsmessungen in LiBr - Lösung

In wässrigen Lösungen von LiBr nahmen wir besonders zahlreiche Messungen vor,um das Kontraktionsverhalten zunächst in einem möglichst umfassenden Rahmen zu erhalten.Spezielle Aspekte wurden dann in verschiedenen anderen Lösungen untersucht.Wir entschieden uns dafür,die Messungen zunächst in LiBr durchzuführen,da hierfür schon zahlreiche Veröffentlichungen vorliegen und da LiBr bis zu hohen Konzentrationen in Wasser löslich ist.Bei den Messungen wurde nach Griffith [123] jeweils zur Lösung Natriumthiosulfat in Spuren hinzugefügt,damit keine störenden Effekte durch freies Brom auftraten.

Abb.16
Kontraktionstemperatur von Kid Mohair in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung (Aufheizgeschwindigkeit 45°C/h)

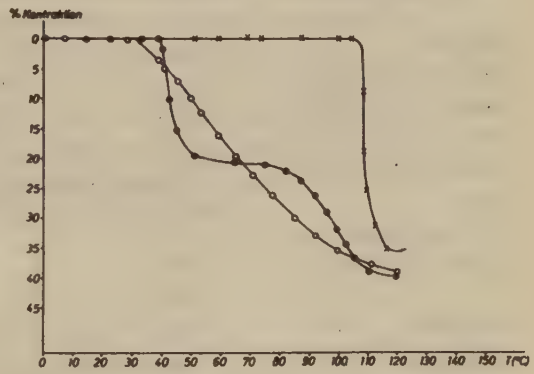


Sowohl der Kontraktionsverlauf als auch die Kontraktionstemperatur hängen sehr stark von der LiBr-Konzentration ab.In Wasser und in Lösungen bis zu 3n erfolgt die Kontraktion für Kid Mohair in einem sehr schmalen Temperaturintervall mit dem Beginn bei etwa 120°C.(Abb.16) Die Faserkontraktion beträgt 38 - 40%.Oberhalb der 3n - Lösung beginnt die Kontraktionstemperatur abzusinken.

Das Intervall,innerhalb dessen die Kontraktion erfolgt, bleibt weiterhin schmal.(Abb.17) Zwischen 5,5n und 6,4n fällt die Kontraktionstemperatur steil bis auf Zimmertemperatur ab,gleichzeitig ändert sich der Kontraktionsverlauf stark.Die Kontraktion verläuft nun in diesem 'Übergangsgebiet' über ein sehr breites Temperaturintervall.

Abb.17
Kontraktion von Kid Mohair in LiBr-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur (Aufheizgeschwindigkeit 45°C/h)

3,9n LiBr ×
6,4n LiBr o
7,5n LiBr ●



Zwischen 6,4n und 11,13n verläuft die Kontraktion nicht mehr kontinuierlich.Es tritt hier eine Kontraktion in zwei Stufen auf.(Abb.17) Die Kontraktion verläuft zunächst bis zu einem Betrag von 15 - 18%,bleibt in einem Temperaturintervall von etwa 35°C konstant und setzt dann langsam wieder ein.Mit wachsender Konzentration verschieben sich erste und zweite Stufe linear zu höheren Temperaturen hin.

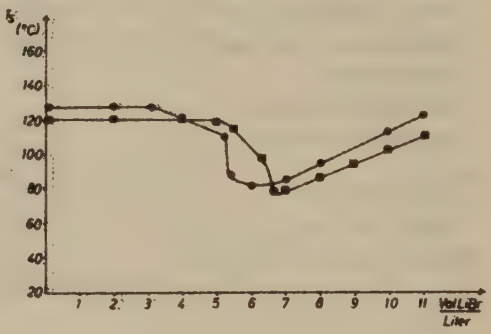
Das oben beschriebene Verhalten tritt nicht nur bei Kid Mohair auf.Ein gleichartiges Verhalten weisen auch Blackface Wolle,Lincoln Wolle,Roßhaare und Humanhaare auf. Bei Lincoln Wolle stimmen die Kontraktionstemperaturen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Werten von Kid Mohair

überein, bei Blackface Wolle tritt eine Verschiebung von 2°C zu höheren Temperaturen auf. Starke Unterschiede treten nur in dem Betrag der Kontraktion auf.
Mittel aus 3o Messungen:

	1. Stufe	1. + 2. Stufe
Lincoln Wolle	2o-25 %	4o-45 %
Kid Mohair Wolle	15-18 %	39 %
Blackface Wolle	9-11 %	32-34 %

Abb.18
Kontraktionstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung
Aufheizgeschwindigkeit 45°C/h)

Roßhaare ●
Humanhaare ■



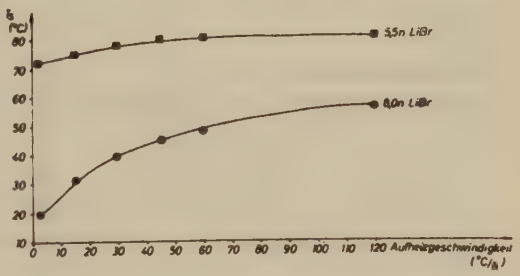
Bei Roßhaaren und bei Humanhaaren liegen die Kontraktionstemperaturen wesentlich höher. (Abb. 18) Die Aufspaltung in 1. und 2. Stufe ist nur sehr schwach ausgeprägt, so daß eine Abtrennung schwierig ist. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr hohe Temperaturlage zurückzuführen, die zu einer Verschmierung von 1. und 2. Stufe führt. Möglicherweise ist für die Verschiebung von T_s zu höheren Temperaturen und für den geringen Betrag der Kontraktion der höhere Disulfid - gehalt verantwortlich.

Mittel aus 30 Messungen:

	1.Stufe	1.+2.Stufe	Disulfidgehalt
Roßhaare	14 %	3o %	13 %
Humanhaare	5 %	2o %	18 %

Die Temperaturlage der Kontraktion wird durch die Veränderung der Aufheizgeschwindigkeit stark verschoben.Um diesen Einfluß zu untersuchen,nahmen wir Kontraktionsmessungen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten vor.Wir beobachteten dabei eine Verschiebung der Kontraktionstemperatur mit wachsender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen.(Abb.19) Im Konzentrationsgebiet der einstufigen Kontraktion ist die Verschiebung nicht so ausgeprägt wie im Bereich der zweistufigen Kontraktion. Eine Erklärung dafür wird später gegeben.

Abb.19
Abhängigkeit der Kontraktionstemperatur von der Aufheizgeschwindigkeit für Kid Mohair 1.Stufe der Kontraktion



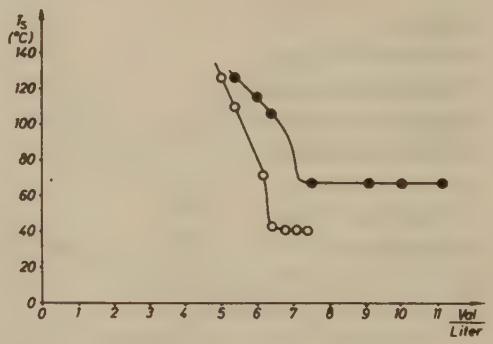
Heizt man eine Probe kontinuierlich bis zu einer Temperatur auf,die einige Grade unterhalb der für diese Aufheizgeschwindigkeit charakteristischen Kontraktionstemperatur liegt,so setzt nach einiger Zeit die Kontraktion

ein.Sie verläuft dann über einen längeren Zeitraum,der bis zu Stunden betragen kann.Aus diesen Messungen erkennt man,daß für einen sinnvollen Vergleich von verschiedenen Kontraktionsmessungen für eine Übereinstimmung der Aufheizgeschwindigkeit gesorgt werden muß.

Für die Kontraktionsmessungen an Seide wurde zunächst die unbehandelte Probe genommen.Da sich Seidenfibroin in konzentrierter LiBr-Lösung auflöst,konnten nur Messungen bis zu 7,2 Val/Liter vorgenommen werden.Bei Lösungen unterhalb einer Konzentration von 5,4 Val/Liter konnte keine Kontraktion beobachtet werden.Sie liegt vermutlich bei Temperaturen,die aus meßtechnischen Gründen nicht mehr erfaßt werden konnten.(> 15o°C)

Abb.2o
Kontraktionstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

Fibroin,unvernetzt o
Fibroin,vernetzt ●

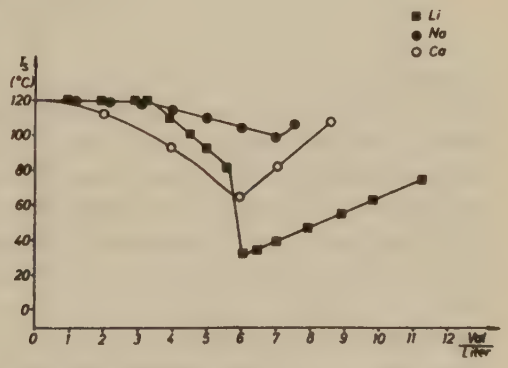


Zwischen 5,4 und 6 Val/Liter fiel die Kontraktionstemperatur steil auf etwa 4o° C ab und blieb dann konstant.(Abb.2o) Die Kontraktion betrug einheitlich etwa 6o % und liegt damit erheblich höher als bei den Keratinfasern.Um auch Messungen bei höheren Konzentrationen durchführen zu können,gingen wir zur vernetzten FF-Sulfonseide über.Sie ver-

hält sich ähnlich wie die unvernetzte Seide,die Kontraktionstemperatur ist jedoch zu höheren Temperaturen hin verschoben.Ab 6,8 Val/Liter bleibt die Kontraktionstemperatur bis zur gesättigten Lösung konstant.Auch bei diesen Fasern beträgt der Betrag der Kontraktion 6o %.Die Kontraktion erfolgt in einem sehr engen Temperaturintervall. Sie ist nicht rückgängig zu machen:beim Auswaschen in destilliertem Wasser tritt keine Verlängerung wie bei Wolle auf.

3.1132 Kontraktionsmessungen in weiteren Lösungen in Abhängigkeit vom Anion bzw vom Kation
Wir untersuchten zunächst den Einfluß anorganischer Salze auf das Kontraktionsverhalten von Lincoln Wolle.Wir nahmen dabei eine Variation sowohl des Kations als auch des Anions vor.Die Aufheizgeschwindigkeit betrug stets 45°C/h.

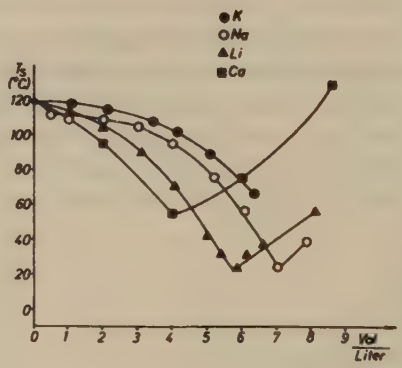
Abb.21
Kontraktionstemperatur in Bromidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Bromide (Abb.21)
Bei allen Salzen tritt eine Herabsetzung der Kontraktionstemperatur mit einem bei höheren Konzentrationen folgenden

erneuten Anstieg auf.Diese Herabsetzung in dem Gebiet niedriger Konzentration nimmt in der Reihenfolge NaBr, LiBr,$CaBr_2$ zu.Eine zweistufige Kontraktion bei höheren Konzentrationen ist im Gegensatz zum LiBr weder beim $CaBr_2$ noch beim NaBr zu beobachten.Beim NaBr ist dieses Verhalten verständlich,da der Anstieg erst bei der gesättigten Lösung beginnt.

Abb.22
Kontraktionstemperatur in Jodidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Jodide (Abb.22)
Auch bei den Jodiden sinkt die Kontraktionstemperatur mit zunehmender Konzentration ab,wobei die Salze sie in der Reihenfolge KJ,NaJ,LiJ,CaJ_2 immer stärker erniedrigen. Bis auf KJ erfolgt in allen Lösungen bei höheren Konzentrationen wieder ein Anstieg der Kontraktionstemperatur. Eine zweistufige Kontraktion tritt beim LiJ und beim NaJ auf.

Chloride (Abb.23,24)
Beim NaCl tritt eine lineare Erhöhung der Kontraktionstemperatur mit wachsender Konzentration auf.In 5,5n NaCl liegt die Kontraktionstemperatur bei 128°C.$MgCl_2$ bewirkt fast im ganzen Konzentrationsgebiet eine Erhöhung der Temperaturlage auf 125°C.Die Kontraktionstemperatur in $CaCl_2$

liegt unterhalb der Werte in LiCl.Oberhalb von 8n erfolgt in LiCl eine erneute Zunahme der Kontraktionstemperatur unter gleichzeitigem Auftreten einer zweistufigen Kontraktion.

Abb.23
Kontraktionstemperatur in Chloridlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

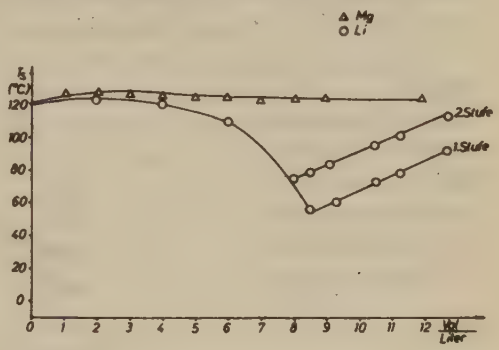
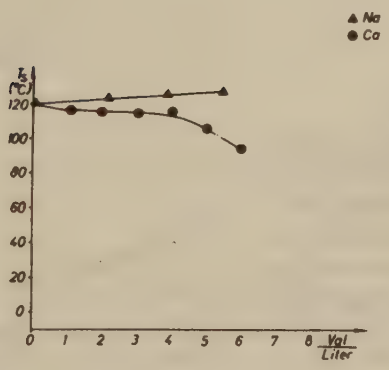


Abb.24
Kontraktionstemperatur in Chloridlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Sulfate (Abb.25)
Da die Sulfate schwer löslich sind,konnten nur niedrig konzentrierte Lösungen hergestellt werden.Alle Sulfate,

an denen Messungen vorgenommen wurden, bewirkten eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur, die in der Reihenfolge Lithium-, Magnesium-, Ammoniumsulfat zunahm. Beim Ammoniumsulfat konnten die Werte für höhere Konzentrationen nur durch Extrapolation erhalten werden, da uns aus meßtechnischen Gründen das Temperaturgebiet oberhalb von 150°C verschlossen blieb.

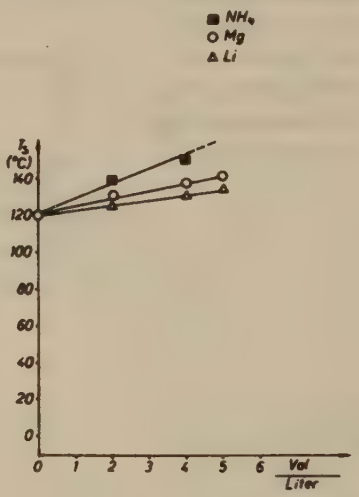


Abb.25
Kontraktionstemperatur in Sulfatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

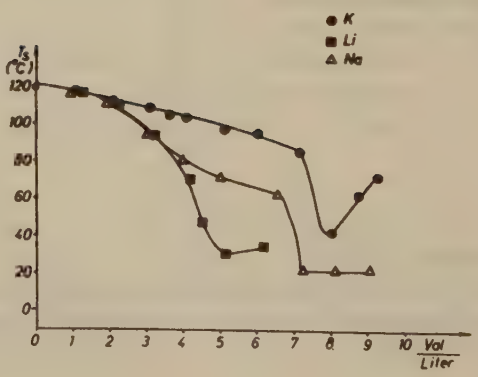
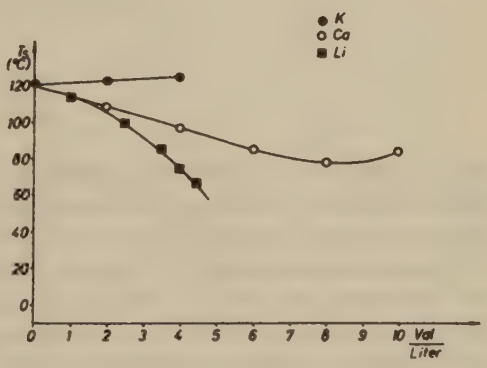


Abb.26
Kontraktionstemperatur in Rhodanidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

Rhodanide (Abb.26)
Beim Lithiumrhodanid erfolgt ein sehr starker Abfall der Kontraktionstemperatur in einer 5n Lösung.Der darauf folgende Anstieg ist verglichen mit den Messungen an anderen Lösungen außerordentlich gering.Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir auch beim NaSCN,wo oberhalb der 7n Lösung die Kontraktionstemperatur sogar konstant blieb. Diese Besonderheit tritt jedoch nicht beim KSCN auf,denn hier erfolgt der Anstieg der Kontraktionstemperatur bei hohen Konzentrationen wieder recht steil.Die Absenkung der Kontraktionstemperatur nimmt in der Reihenfolge KSCN,NaSCN,LiSCN zu.

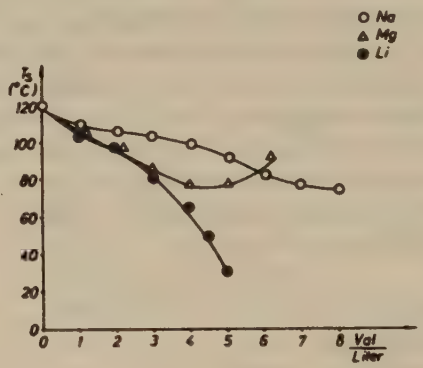
Abb.27
Kontraktionstemperatur in Nitratlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Nitrate (Abb.27)
Beim KNO_3 beobachteten wir einen geringen Anstieg der Kontraktionstemperaturmit der Konzentration,während beim $LiNO_3$ ein starker Abfall auftritt.Der Abfall tritt zwar auch beim $Ca(NO_3)_2$ auf,ist aber viel schwächer als beim $LiNO_3$.Oberhalb der 9n Lösung beginnt ein erneuter Anstieg.
Perchlorate (Abb.28)
Beim $LiClO_4$ und beim $NaClO_4$ sinkt die Kontraktionstemperatur mit steigender Konzentration ab,wobei der Abfall

beim $LiClO_4$ besonders deutlich ausgeprägt ist.Die Werte in $MgClO_4$ liegen oberhalb der Werte in $LiClO_4$.

Abb.28
Kontraktionstemperatur in Perchloratlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Um zu einem besseren Überblick über die Wirkung der einzelnen Salze auf das Kontraktionsverhalten von Lincoln Wolle zu bekommen,haben wir zusätzlich die Abhängigkeit der Kontraktionstemperatur von der Konzentration für die verschiedenen Anionen bei konstantem Kation aufgetragen. Da es sich größtenteils um Meßergebnisse handelt,die schon oben mitgeteilt worden sind,wurde der Übersichtlichkeit zuliebe der Anstieg der Kontraktionstemperatur bei höheren Konzentrationen weggelassen,

Lithiumsalze (Abb.29,3o)

Bis auf das Sulfat bewirken alle Salze eine Absenkung der Kontraktionstemperatur,die in der Reihenfolge LiCl, LiBr,LiSCN,$LiNO_3$,LiJ,$LiClO_4$ an Stärke zunimmt.Es fällt auf,daß oberhalb der 4n Lösung die Kontraktionstemperaturkurve von $LiClO_4$ sehr stark abfällt und dabei die entsprechenden Kurven von $LiNO_3$ und LiJ schneidet.

Abb.29
Kontraktionstemperatur in Lithiumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration
(Lincoln-Wolle)

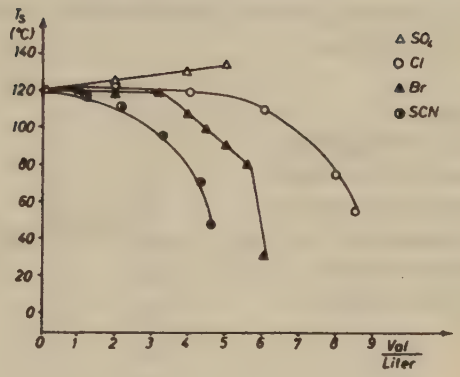
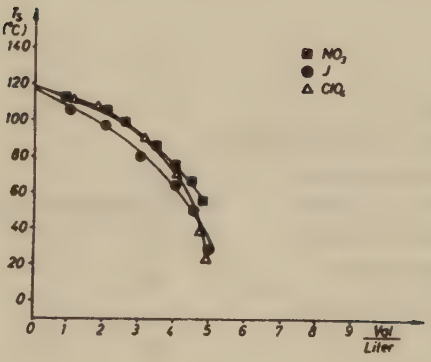


Abb.30
Kontraktionstemperatur in Lithiumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration
(Lincoln-Wolle)



Natriumsalze (Abb.31,32)
Nur Natriumchlorid bewirkt einen linearen Anstieg der Kontraktionstemperatur mit wachsender Konzentration. In zunehmendem Ausmaß erniedrigen NaBr, Na_2SO_3, $NaClO_4$, NaSCN,

NaJ die Kontraktionstemperatur,wobei sich NaSCN und NaJ mehrmals mit ansteigender Konzentration in der Reihenfolge ablösen.

Abb.31
Kontraktionstemperatur in Natriumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

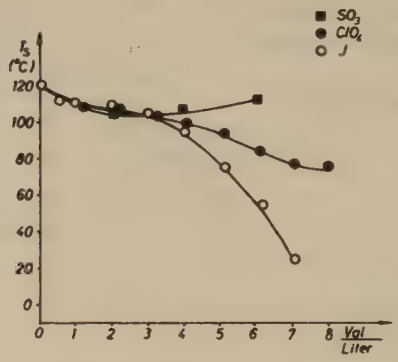
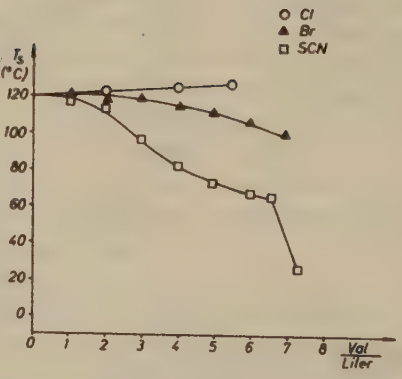


Abb.32
Kontraktionstemperatur in Natriumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Kaliumsalze (Abb.33,34)
KF und KNO_3 erhöhen die Kontraktionstemperatur,während

KSCN und KJ sie absenken.Dabei wirkt KJ stärker temperaturerniedrigend als KSCN.

Abb.33
Kontraktionstemperatur in Kaliumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

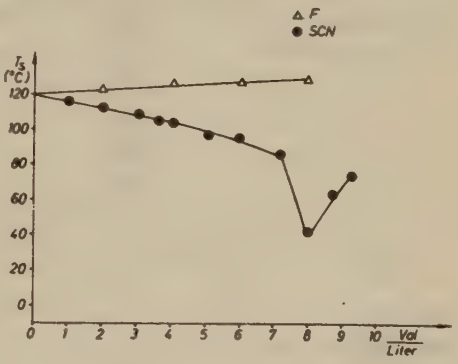
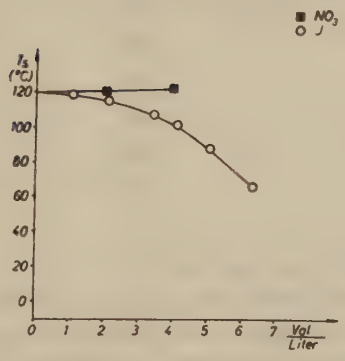


Abb.34
Kontraktionstemperatur in Kaliumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Calciumsalze (Abb.35)
Alle Calciumsalze bewirken eine Absenkung der Kontraktionstemperatur,die in der Reihenfolge $CaCl_2$,$Ca(NO_3)_2$, $CaBr_2$,CaJ_2 zunimmt.

Abb.35
Kontraktionstemperatur in Calciumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)

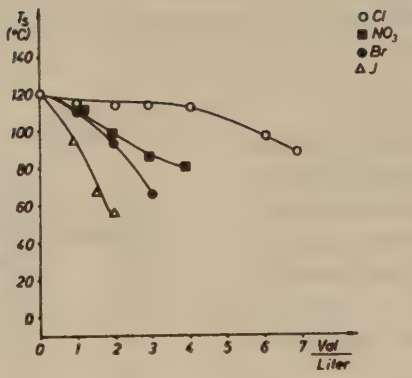
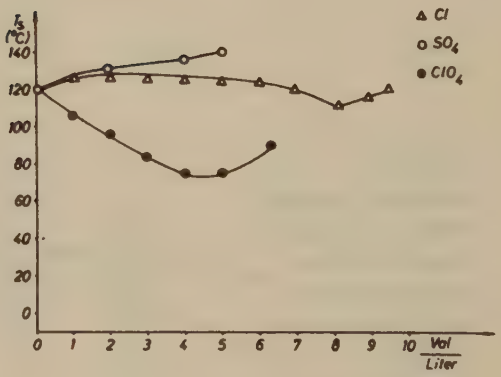


Abb.36
Kontraktionstemperatur in Magnesiumsalzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (Lincoln-Wolle)



Magnesiumsalze (Abb.36)
$MgSO_4$ erhöht schon bei geringen Konzentrationen die Kontraktionstemperatur. Auch $MgCl_2$ läßt zunächst bei geringen Konzentrationen die Kontraktionstemperatur ansteigen. Von der 1n Lösung bis zur 6n Lösung bleibt der Wert von 126°C erhalten, um dann bei höheren Konzentrationen langsam abzusinken. $Mg(ClO_4)_2$ senkt die Kontraktionstemperatur

im ganzen Konzentrationsgebiet.

Abb.37
Kontraktionstemperatur
in Abhängigkeit von
der Konzentration
(pH 7)
(Lincoln-Wolle)

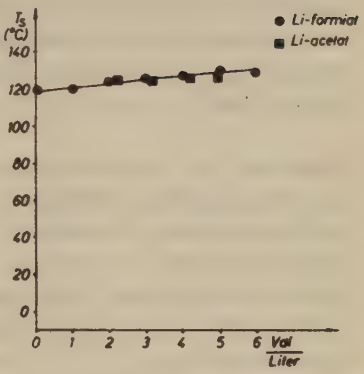
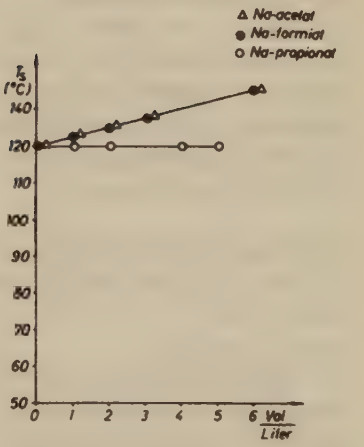


Abb.38
Kontraktionstemperatur
in Abhängigkeit von
der Konzentration
(pH 7)
(Lincoln-Wolle)



Lithiumformiat,-acetat_ (Abb.37)
Natriumformiat,-acetat,-propionat (Abb.38)
Die wässrigen Lösungen dieser Salze wurden durch Zugabe der entsprechenden Säuren auf pH 7 eingestellt,um zusätzliche Einflüsse des pH-Wertes auf die Kontraktionstemperatur auszuschließen.Bis auf Na-propionat bewirken alle

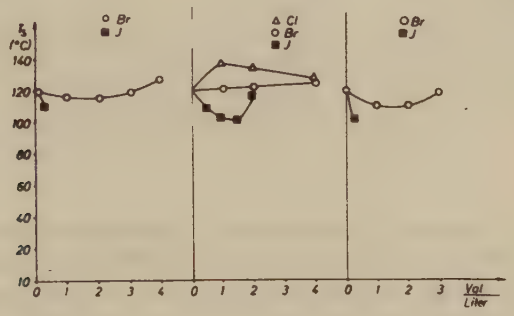
Salze eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur,die linear mit der Konzentration verläuft.Am stärksten erhöhend wirken Na-formiat und Na-acetat.Beim Na-propionat bleibt die Kontraktionstemperatur dagegen unbeeinflußt von der Konzentration.

Ordnet man nun für den Bereich niedriger Konzentrationen die verschiedenen Lösungen nach dem Gesichtspunkt einer zunehmenden Erniedrigung der Kontraktionstemperatur,so ergibt sich für die Anionen und für die Kationen folgende Reihenfolge einer zunehmenden 'Kontraktionswirkung'
Acetat,Formiat,SO_4,F,Cl,Br,NO_3,SCN,ClO_4,J;
NH_4,K,Na,Mg,Li,Ca.
Es ist sicher vernünftiger, dieses Kriterium als Maß für die 'Kontraktionswirkung' einer Lösung zu nehmen,als z.B.-wie es oft getan wird- die Temperatur,bei der der Betrag der Kontraktion einen bestimmten Wert erreicht hat. In dem Fall können nämlich Quellungs-Entquellungserscheinungen,die konzentrationsabhängig sind,einen falschen Kontraktionsbetrag und damit eine falsche 'Kontraktionsfähigkeit' vortäuschen.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen nahmen wir Kontraktionsmessungen in Lösungen von Tetraalkylammoniumsalzen vor.
Jodide (Abb.39)
Die Jodide der Tetramethyl-,Tetraäthyl- und Tetrabutylammoniumsalze bewirken schon bei sehr niedrigen Konzentrationen eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur. Oberhalb einer Konzentration von 2 Val/Liter steigt beim Tetraäthylammoniumjodid die Kontraktionstemperatur wieder an.
Bromide (Abb.39)
Die Bromide dieser Salze haben keinen großen Einfluß auf die Temperaturlage der Kontraktion.Beim Tetramethylammo-

niumbromid sinkt die Kontraktionstemperatur bis zur 2,5n Lösung um 4°C ab,um dann langsam wieder anzusteigen. Ein ähnlicher Verlauf mit einem maximalen Abfall um 1o° C wurde beim Tetrabutylammoniumbromid beobachtet.Beim Tetraäthylammoniumbromid wurde dagegen ein schwacher linearer Anstieg der Kontraktionstemperatur mit wachsender Konzentration festgestellt.

Abb.39

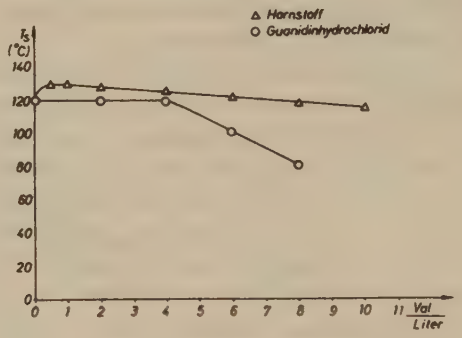


Kontraktionstemperatur in Tetraalkylammoniumsalzen in Abhängigkeit von der Konzentration

Tetraäthylammoniumchlorid (Abb.39)
Hier trat bei geringen Konzentrationen eine starke Erhöhung der Kontraktionstemperatur auf.Oberhalb der 1n Lösung folgt mit ansteigender Konzentration ein linearer Abfall.
Harnstoff,Guanidinhydrochlorid (Abb.4o)
Harnstoff bewirkt in sehr geringen Konzentrationen einen Anstieg der Kontraktionstemperatur um etwa 1o°C.Anschließend sinkt sie linear ab,wobei sie in der 1on Lösung einen Wert von 115°C erreicht.Beim Guanidinhydrochlorid bleibt

bis zu einer 4n Lösung die Temperaturlage der Kontraktion unverändert, anschließend fällt sie linear mit wachsender Konzentration ab.

Abb.4o
Kontraktionstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration



3.1133 Kontraktionsmessungen in Lösungen zweier Salze
Die Messung in den niedrigkonzentrierten Lösungen, bei denen zwei verschiedene Anionen und Kationen nebeneinander vorkamen, ergaben, daß die Salze unabhängig voneinander auf die Lage der Kontraktionstemperatur einen Einfluß ausüben. Bewirkt z.B. (siehe Abb.41 a) eine 2n NaJ-Lösung eine Absenkung der Kontraktionstemperatur von 1o°C, eine 2n $LiClO_4$-Lösung eine Absenkung von 23°C unter die Kontraktionstemperatur in Wasser, so ergibt eine Lösung, die 2n an $LiClO_4$ und an NaJ ist, eine Absenkung um 33°C. Diese Superponierbarkeit der Wirkungen ist unabhängig davon, ob die einzelnen Salze kontraktionserhöhend oder kontraktionserniedrigend wirken. Man muß diese Messungen bei niedrigen Konzentrationen durchführen, da in hochkonzentrierten Lösungen Zusatzeffekte auftreten, die eine störende Wirkung ausüben.
Kontraktionsmessungen in Lösungen von
zwei Salzen, die die Kontraktionstemperatur erhöhen:

Abb.41 d

zwei Salzen,die die Kontraktionstemperatur erniedrigen:
Abb.41 a,c
einem Salz,das die Kontraktionstemperatur erniedrigt,
einem Salz,das sie erhöht. Abb.41 b

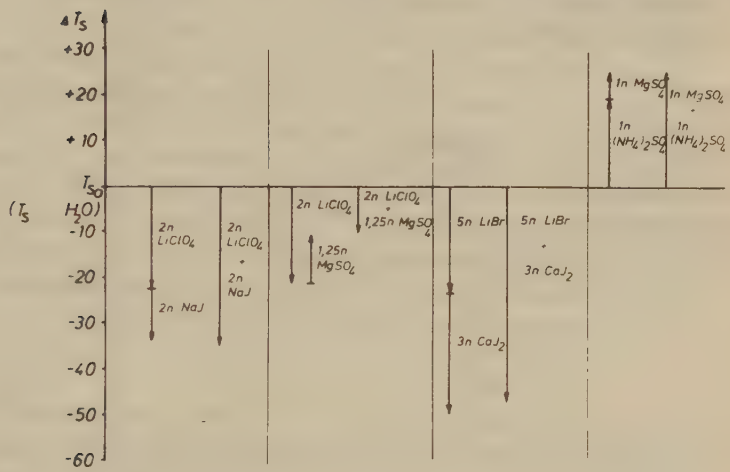


Abb.41 Kontraktionstemperatur in Lösungen zweier Salze
T_{so} Kontraktionstemperatur in H_2O
T_s Kontraktionstemperatur in Lösung
$T_s = T_s - T_{so}$

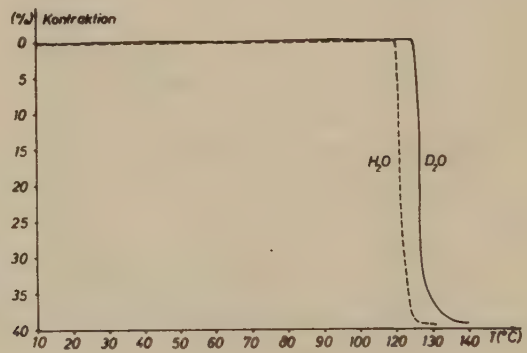
3.1134 Kontraktionsmessungen in D_2O und D_2O-Salz-Lösungen

Die Kontraktionstemperatur wird für Wollfasern in D_2O im Vergleich zu H_2O um etwa 4°C erhöht.Das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Kontraktion wird gegenüber H_2O nicht verändert.(Abb.42)

Kontraktionsmessungen in Salzlösungen von schwerem Wasser

ergaben für strukturbildende Salze wie z.B. Li_2SO_4 oder Li-Acetat eine leichte Erhöhung von 2-3°C der Kontraktionstemperatur über den entsprechenden Wert in Lösungen mit normalem Wasser. Bei Messungen in Lösungen strukturbrechender Salze wie z.B. LiJ lag dagegen die Kontraktionstemperatur 2-3°C unterhalb des Wertes in Lösungen mit normalem Wasser.

Abb.42
Kontraktion in H_2O und D_2O in Abhängigkeit von der Temperatur (Lincoln-Wolle).



3.12 Einführung einer Umgebung der hydrophoben Bereiche mit hydrophoben Charakter

3.121 Kontraktionsmessungen in wässrigen Lösungen anionaktiver Tenside

Natriumhexyl-, Natriumoctyl-, Natriumdodecylsulfat (Abb.43-46)

Durch Zugabe von Tensiden kann - wie weiter unten näher gezeigt wird - die wässrige Umgebung der hydrophoben Bindungen hydrophober gemacht werden. Aus diesem Grund nahmen wir Kontraktionsmessungen in 0,2n Tensidlösungen vor. Der Einfluß der Tensidlösung auf die Kontraktionstemperatur ist sehr stark pH-abhängig. Bei niedrigem pH (2-3) sinkt in den Lösungen anionaktiver Tenside die Kontrak-

tionstemperatur ab.Dieser Abfall wird mit wachsender Kettenlänge immer deutlicher.Während die Absenkung beim Natriumhexylsulfat praktisch nicht zu bemerken ist,hat sie beim Natriumdodecylsulfat schon einen Wert von 55°C angenommen.Die gegenüber der Lösung mit dem pH 7 erniedrigte Kontraktionstemperatur in der Lösung mit einem pH-Wert um 9 kann teilweise auf die Alkalischädigung und auf Tensideinflüsse zurückgeführt werden.Die reine Alkalischädigung wurde in einem Parallelversuch erfaßt.
Dasselbe Verhalten wie bei den unbehandelten Proben tritt auch bei den Fasern mit einem Cystingehalt von 1,77 und 1,28 % auf,die mit Methyljodid blockiert worden sind. Man beobachtet eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur bei hohen pH-Werten.In allen Lösungen liegt die Kontraktionstemperatur im Gegensatz zu den unbehandelten Proben weit unterhalb der entsprechenden Werte in Wasser.

Abb.43
Kontraktionstemperatur von Lincoln Wolle in 0,2n Natriumhexylsulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert

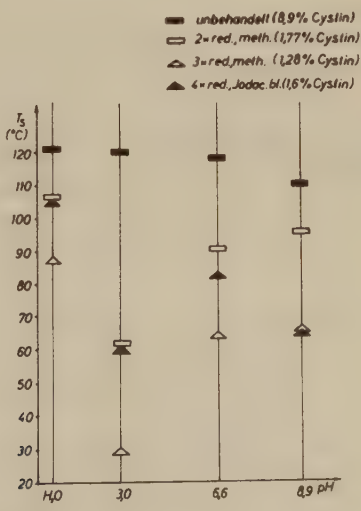


Abb.44
Kontraktionstemperatur von Lincoln Wolle in 0,2n Natriumoctylsulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert

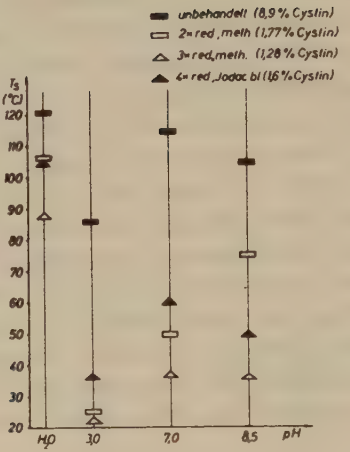


Abb.45
Kontraktionstemperatur von Lincoln Wolle in 0,2n Natriumdodecylsulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert

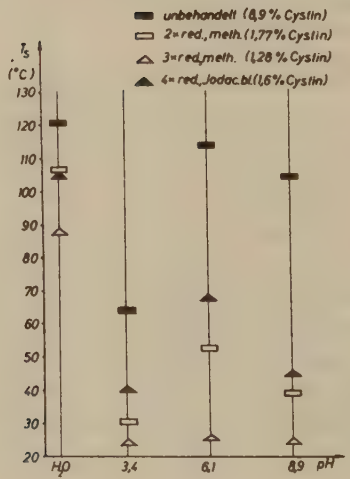
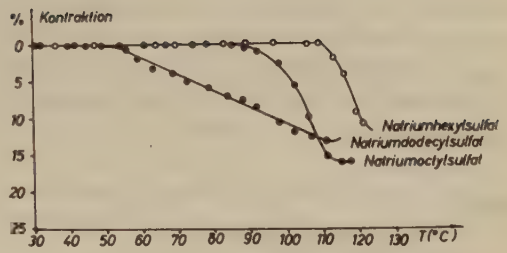


Abb.46
Kontraktion von Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Temperatur in Lösungen anionaktiver Tenside

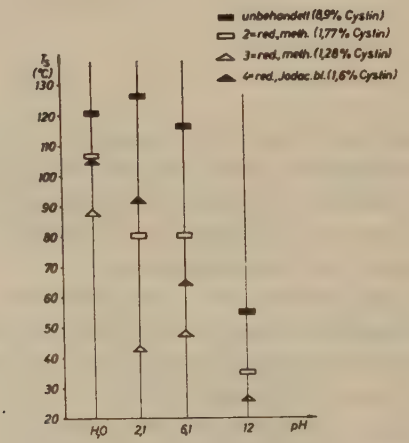


Parallel zu der Absenkung der Kontraktionstemperatur bei niedrigem pH tritt eine Verbreiterung des Kontraktionsverlaufes ein. Diese Verbreiterung nimmt mit wachsender Kettenlänge zu. (Abb.46) Außerdem nimmt gleichzeitig der Betrag der Kontraktion ab.
Bei den Proben mit einem Cystingehalt von 1,6 % , die mit Jodacetat blockiert wurden, fällt auf, daß die Kontraktionstemperatur in der sauren und in der neutralen Lösung oberhalb der Werte der entsprechenden methyljodidblockierten Proben liegt, während sie in der basischen Lösung mit abnehmender Kettenlänge des Tensids stark absinkt. Im Natriumhexylsulfat liegt die Kontraktionstemperatur sogar unterhalb des entsprechenden Wertes der methyljodidblockierten Probe mit einem Cystingehalt von 1,28 % .

3.122 Kontraktionsmessungen in wässrigen Lösungen kationaktiver Tenside
Dodecylpyridiniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid
(Abb.47,48)
Mit wachsendem pH-Wert der Lösung sinkt die Kontraktionstemperatur ab. Dies ist beim Cetyltrimethylammoniumbromid besonders deutlich zu sehen. Während in der sauren Lösung

gegenüber Wasser eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur auftritt,liegt sie bei pH 12 bei 55°C.Die Alkalischädigung,die die Kontraktionstemperatur absenkt,muß hierbei natürlich berücksichtigt werden.Auch bei diesen Messungen wurde eine Verringerung des Gesamtbetrages der Kontraktion beobachtet,die parallel mit der Absenkung der Kontraktionstemperatur auftrat.

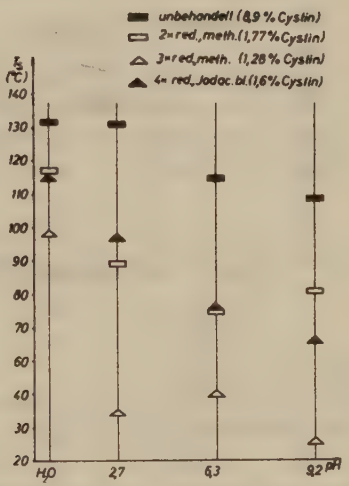
Abb.47
Kontraktionstemperatur von Lincoln Wolle in 0,2n Cetyltrimethylammoniumbromid in Abhängigkeit vom pH - Wert



Die reduzierten und methyljodidblockierten Proben verhalten sich analog zu den unbehandelten Proben.Natürlich ist die Kontraktionstemperatur entsprechend dem geringeren Cystingehalt erniedrigt.Bei den jodacetatblockierten Proben fällt wieder die relativ hohe Kontraktionstemperatur in den sauren und in den neutralen Lösungen und ihre starke Erniedrigung in den basischen Lösungen auf.
Bei den Messungen ergab es sich,daß die Art der Einstellung des pH - Wertes nicht ohne Bedeutung für die Temperaturlage der Kontraktion ist.Wird z.B.für Cetyltrimethylammo-

niumbromid der niedrige pH- Wert durch Zugabe von H_2SO_4 eingestellt,so steigt mit wachsender Konzentration bis zur 0,2n Lösung die Kontraktionstemperatur an und fällt dann bis zur 0,5n Lösung wieder ab.Die Pufferkapazität sollte bei dem äußerst hohen Flottenverhältnis ausreichend sein.Wird der pH - Wert durch eine 0,2n Citronensäurelösung eingestellt,so sinkt die Kontraktionstemperatur schon bei sehr niedrigen Konzentrationen ab und erreicht bald einen konstanten Wert von 110°C.

Abb.48
Kontraktionstemperatur von Lincoln Wolle in 0,2n Dodecylpyridiniumchlorid in Abhängigkeit vom pH - Wert



3.13 Ersetzung der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen durch eine nichtwässrige Umgebung

3.131 Viskositätsmessungen

Wir ersetzten das Wasser durch: Formamid
N-Methylformamid
Dimethylformamid
Dimethylsulfoxid

und Lösungen von Salzen mit diesen Lösungsmitteln.Dabei mußten wir uns auf Konzentrationen von 1 Val/Liter beschränken,da die Löslichkeit anorganischer Salze in diesen Lösungsmitteln geringer als in Wasser ist.

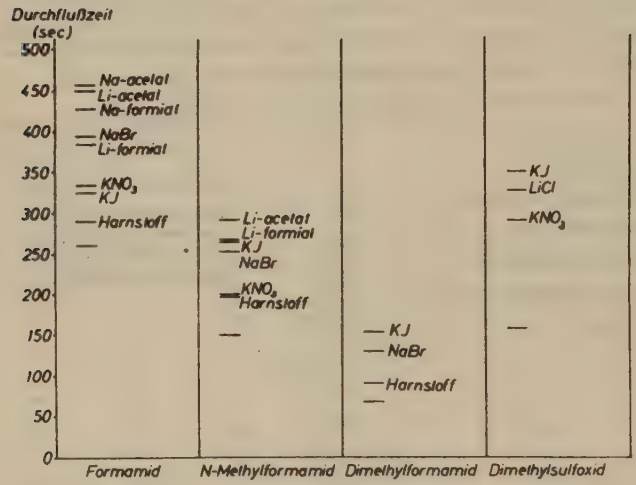


Abb.49
Viskosität bei konstanter Temperatur (21,5°C) und konstanter Konzentration (1 Val/Liter)

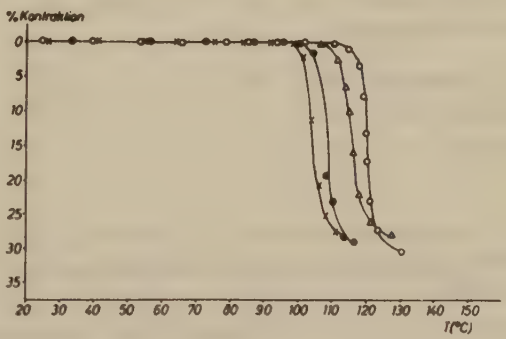
Zunächst nahmen wir wieder Viskositätsmessungen an den Salzlösungen vor um sicherzugehen,daß keine Strukturefekte wie bei Wasser auftreten,da sonst die hydrophoben Bindungen durch lyophobe Bindungen ersetzt worden wären.
Die Viskosität steigt in allen Lösungen durch Zugabe der Salze an.Die Salze,die in wässrigen Lösungen zu einer Strukturbrechung und damit zu einer Viskositätserniedrigung führten,erhöhen in diesen Lösungsmitteln die Visko-

sität genauso wie die Salze,die in wässrigen Lösungen die Viskosität stark erhöhen.(Abb.49) Eine definierte Reihenfolge zunehmender Erhöhung der Viskosität ist im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen für die Salze nicht feststellbar.Es läßt sich nur folgendes aussagen:Harnstoff erhöht - wie auch in Wasser - die Viskosität nur in geringem Maße.Bei den anorganischen Salzen haben sowohl das Anion als auch das Kation auf die Viskosität einen Einfluß.Die Einflüsse von Anion und Kation lassen sich aber nicht voneinander abtrennen,da - bedingt durch die geringe Löslichkeit der Salze - nur wenig Meßdaten vorliegen.

3.132 Kontraktionsmessungen

Wir nahmen die Kontraktionsmessungen in diesen Lösungen an Lincoln Wolle vor.Für die Messungen müssen die Lösungen wasserfrei sein,da schon Spuren von Wasser für eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur sorgen können.[25)]

Abb.50
Kontraktion in Formamid und Formamid-Salz-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur



Formamid o
1n Li-acetat x
1,5n Na-formiat ●
0,6n LiBr △

Abb.51
Kontraktion in N-Methylformamid und N-Methylformamid-Salz-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

N-Methylformamid o
1n Li-acetat ●
1n NaBr ×

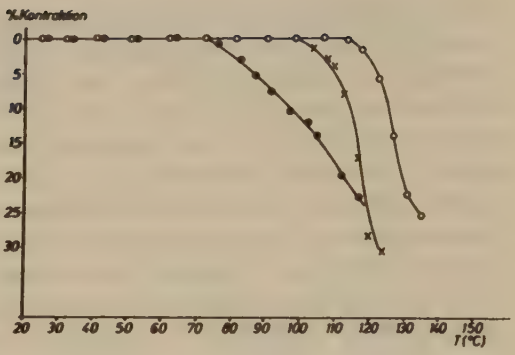
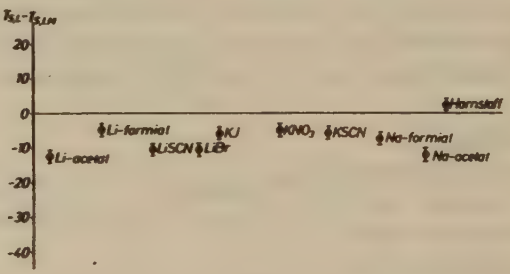


Abb.52
Kontraktion in 1n Formamid-Salz-Lösungen

$T_{S,LM}$ **Kontraktionstemperatur im Lösungsmittel**

$T_{S,L}$ **Kontraktionstemperatur in der Lösung**



Die Kontraktion verläuft in Formamid, N-Methylformamid und Dimethylformamid bis zu einem Betrag von etwa 30%. Die Kontraktion setzt dabei langsam ein, wird dann aber rasch schärfer, so daß der Hauptteil der Kontraktion in einem engen Temperaturintervall vor sich geht. (Abb.50,51)
Für die reinen Lösungsmittel liegen die Kontraktionstemperaturen von Lincoln Wolle bei: Formamid 113°C
N-Methylformamid 113°C
Dimethylformamid 123°C

Abb.53
Kontraktion in
1n N-Methylformamid-Salz-Lösungen

$T_{S,LM}$; $T_{S,L}$
siehe Abb.52

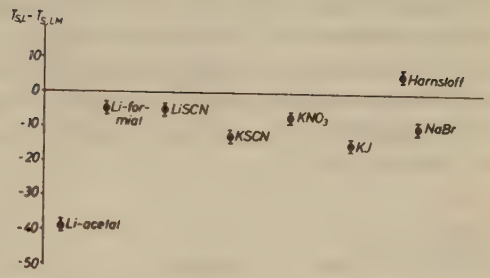
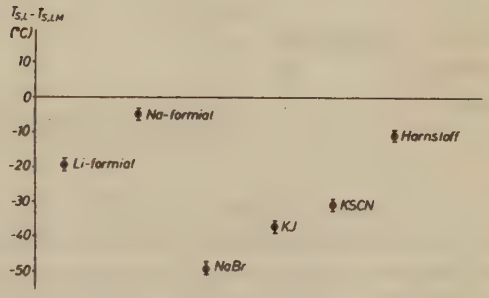


Abb.54
Kontraktion in
1n Dimethylformamid-Salz-Lösungen

$T_{S,LM}$; $T_{S,L}$
siehe Abb.52

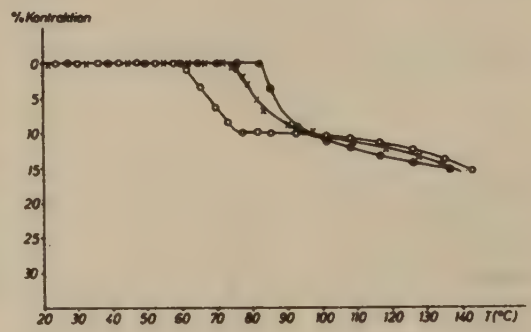


Bis auf Harnstoff in Formamid und N-Methylformamid bewirken alle Salze eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur in der entsprechenden Lösung.Das Ausmaß der Erniedrigung ist verglichen mit den Werten in wässrigen Lösungen relativ groß.Die Erniedrigung der Kontraktionstemperatur nimmt vom Formamid über das N-Methylformamid zum Dimethylformamid zu und erreicht beim letzteren einen für diese

niedrigen Konzentrationen erstaunlich hohen Wert.Die Erniedrigung beträgt z.B.in einer 1n KJ-Lösung 40°C.Die Kontraktionstemperatur verändert sich sowohl bei Variationen der Anionen als auch der Kationen.Wie auch bei den Viskositätsmessungen wird hier die Zuordnung der einzelnen Einflüsse durch die geringe Anzahl der möglichen Messungen behindert.

Abb.55
Kontraktion in Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfoxid-Salz-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Dimethylsulfoxid ○
2n KSCN ●
1n KJ ✕

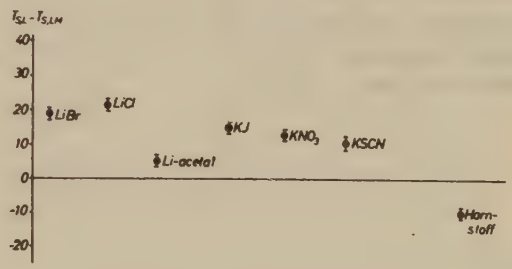


Bei Kontraktionsmessungen in reinem Dimethylsulfoxid fällt die erstaunlich niedrige Kontraktionstemperatur von 60°C auf.Die Kontraktion setzt nur zögernd ein,verläuft relativ breit und erreicht nur den geringen Betrag von etwa 10 %.Bei höheren Temperaturen tritt eine weitere langsame Kontraktion der Fasern ein.(Abb.55) Im Unterschied zu den bisher behandelten Lösungen bewirken die meisten gut löslichen Salze eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur. Dies gilt besonders für LiCl,KJ und LiBr bei einer Konzentration von 1 Val/Liter.Die 1n Harnstofflösung fällt auch hier wie bei den meisten anderen Lösungen aus der Reihe,da es die Kontraktionstemperatur um 10°C erniedrigt.

Eine Erhöhung der Salzkonzentration bewirkt in allen Lösungsmitteln eine Verstärkung der Wirkung,d.h.eine weitere Verschiebung der Kontraktionstemperatur in die Richtung,die schon bei der 1n Lösung auftritt.

Abb.56
Kontraktion in 1n Dimethylsulfoxid-Salz-Lösungen

$T_{S,LM}$; $T_{S,L}$ siehe Abb.52



3.2 Untersuchung des Einflusses der Disulfidvernetzungen auf die Stabilität der Fasern

Wir nahmen hierzu Kontraktionsmessungen an Fasern vor,deren Cystingehalt nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren herabgesetzt worden war.Mit abnehmendem Cystingehalt tritt bei Kid Mohair Wolle in LiBr-Lösungen in allen Konzentrationsbereichen ein Abfall der Kontraktionstemperatur auf.Im Bereich hoher Konzentrationen ist dieser Abfall nicht so ausgeprägt wie im übrigen Bereich.(Abb.57)
Wie Abb.58 zeigt,erfolgt die Abnahme von T_S mit abnehmendem Cystingehalt zwar zuerst relativ langsam,unterhalb von 2,7% Cystin jedoch sehr ausgeprägt.In ähnlicher Weise beobachtet man beim Aufheizen der Fasern in Wasser etwa vom gleichen Cystingehalt abwärts eine starke Zunahme der

Peak-Halbwertsbreite.[49,114)]

Abb.57
Kontraktionstemperatur von unbehandelter und reduzierter Kid Mohair Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration

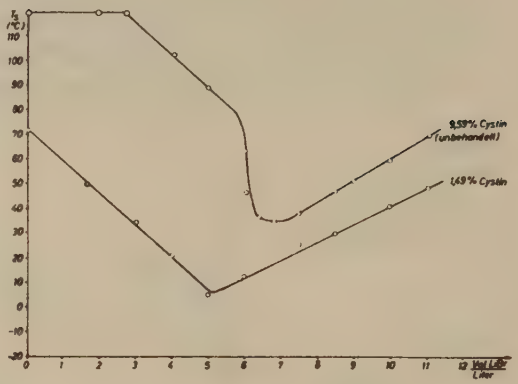
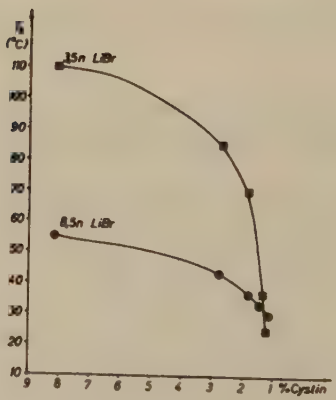


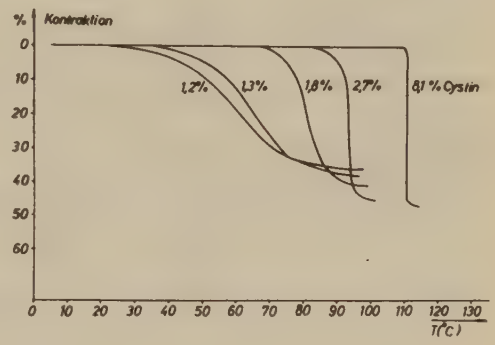
Abb.58
Kontraktionstemperatur in Abhängigkeit vom Cystingehalt



Mit dem Absinken der Kontraktionstemperatur bei herabgesetztem Cystingehalt tritt gleichzeitig eine Veränderung

im Kontraktionsverlauf ein.Die Kontraktion verläuft in allen Konzentrationsbereichen der Lösungen ohne eine Aufspaltung in zwei Stufen.

Abb.59
Kontraktion von Lincoln Wolle unterschiedlicher Disulfidvernetzungen in einer 3,5n LiBr-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur



Mit abnehmendem Vernetzungsgrad wird das Übergangsgebiet, in dem sich die Kontraktion über ein breites Temperaturintervall hinzieht,zu immer niedrigeren Konzentrationen verschoben.Hierdurch wird z.B.in einer 3,5n LiBr-Lösung mit abnehmendem Cystingehalt der Kontraktionsverlauf immer verschmierter,wobei der Beginn zu tieferen Temperaturen verschoben wird.(Abb.59) Messungen an Kid Mohair Wolle,Lincoln Wolle und Blackface Wolle zeigen alle dasselbe Ergebnis.
Ein analoges Verhalten finden wir auch bei Roßhaaren.Bei ihnen konnte wegen ihrer höheren Stabilität bis zu einem Cystingehalt der Fasern von 0,77% gemessen werden.Auch hier tritt eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur und eine Verschiebung des Übergangsgebietes zu niedrigen Konzentrationen ein.(Abb.60) Die Temperaturlage der Kontraktion ist auch bei dem niedrigsten Cystingehalt höher als bei den Wollfasern.Bei den Proben mit einem

Cystingehalt von 0,77% fiel auf, daß der Betrag der Kontraktion stark abgenommen hat. (Abb.61) Auf dieses Ergebnis soll in der Diskussion näher eingegangen werden.

Abb.60
Kontraktionstemperatur von Roßhaaren mit unterschiedlichem Cystingehalt in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

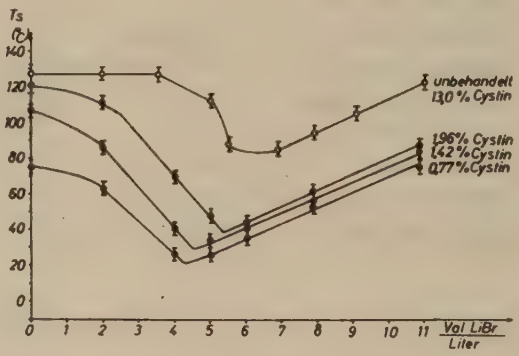
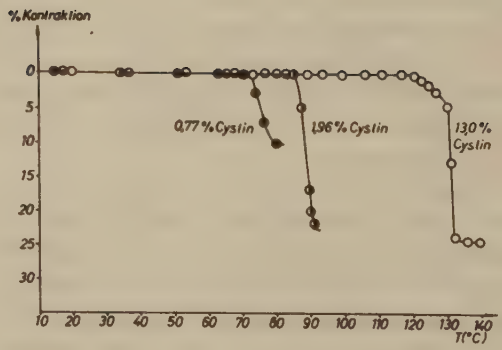


Abb.61
Kontraktion von Roßhaaren mit unterschiedlichem Cystingehalt in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur



3.3 Zusammenfassende Diskussion

Unsere bisherigen Messungen machen es wahrscheinlich, daß man zwei Arten der Einflußnahme von Neutralsalzen auf die Kontraktionstemperatur von Proteinfasern unterscheiden muß.

1) Die Einwirkung von Neutralsalzen auf die hydrophoben Bindungen
2) Die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Wasserstoffbrücken

Der überwiegende Einfluß auf die hydrophoben Bindungen soll - te nach unseren Meßergebnissen durch die Anionen zustande kommen. Sie verändern durch ihre strukturbrechende ($z.B.J^-$) bzw strukturbildende Wirkung ($z.B.SO_4^{--}$) die Struktur der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bindungen. Wenn durch die strukturbrechenden Anionen erreicht wird, daß sich eine erhöhte Ordnung um die unpolaren Ketten nicht mehr ausbildet, ΔS also bei der Lösung von unpolaren Ketten weniger negativ wird und somit eine erhöhte Löslichkeit auftritt,[107-109] so nimmt die Stärke der hydrophoben Bindungen ab. Dies führt zu einer Erniedrigung der Kontraktionstemperatur, die mit zunehmender strukturbrechender Wirkung der Anionen immer stärker zunehmen muß.

Umgekehrt setzen die strukturbildenden Anionen durch eine vermehrte Strukturierung der wässrigen Umgebung der unpolaren Ketten die Löslichkeit dieser Ketten herab und führen so - gegenüber Wasser - zu verstärkten hydrophoben Bindungen. Die Folge ist eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur der Fasern gegenüber den Werten in Wasser. Kreshek und Mitarbeiter[110] wiesen nach, daß in schwerem Wasser die hydrophoben Bindungen etwas fester als in normalem Wasser sind. Die Erhöhung der Kontraktionstemperatur von $4^{\circ}C$, die wir verglichen mit normalem Wasser in schwerem Wasser gemessen haben, und die Verschiebung der Kontraktionstemperatur bei Zugabe von Salzen zu schwerem Wasser

sind also nach diesen Vorstellungen leicht zu verstehen. Auch der parallele Verlauf der Ergebnisse der Viskositätsmessungen und der Kontraktionsmessungen macht diese Vorstellungen wahrscheinlich.

Viskosität, zunehmende Strukturbrechung:
Acetat, Formiat, SO_4^{--}, F^-, NO_3^-, Cl^-, SCN^-, Br^-, ClO_4^-, J^-;
Kontraktionsmessung, zunehmende 'Kontraktionswirkung'
Acetat, Formiat, SO_4^{--}, F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-, J^-.

Die Tatsache, daß durch Variation der Anionen die Kontraktionstemperatur sehr stark verändert werden kann, zeigt den großen Einfluß der hydrophoben Bindungen auf die Stabilität der Fasern.

Der Einfluß der Anionen auf die Kontraktionstemperatur kann nicht auf die Wasserstoffbrückenbildung der Anionen mit den NH-Gruppen der Proteine zurückgeführt werden, da nach Infrarotmessungen die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen diesen Gruppen und den Anionen in der Reihenfolge Cl^-, Br^-, J^- abnehmen.[111,112] Die Kontraktionstemperatur dagegen wird in der Reihenfolge Cl^-, Br^-, J^- zunehmend abgesenkt. Bei der oben angegebenen Folge der Anionen fallen NO_3^- und SCN^- aus der Reihe heraus. Hier müssen zusätzliche Einflüsse berücksichtigt werden, die für eine weitere Erniedrigung der Kontraktionstemperatur unter den Wert sorgen, der durch ihren Einfluß auf die hydrophoben Bereiche gegeben ist. Man könnte sich eine Adsorption dieser Anionen an speziellen Gruppen des Proteinmoleküls vorstellen, die bei denaturierten Proteinen bevorzugt auftreten kann. Dies würde zu einer Schwächung der Konformation und damit zu einem Absinken der kontraktionstemperatur führen. Auch eine zusätzliche Wirkung dieser Anionen auf die Wasserstoffbrücken kann nicht ausgeschlossen werden.

Auch das Propionat fällt aus der oben angegebenen Reihe heraus, denn obwohl es eine starke Zunahme der Viskosität gegenüber dem Acetat bewirkt, führt es doch zu tieferen Kontraktionstemperaturen. Hier macht sich offenbar ein zu-

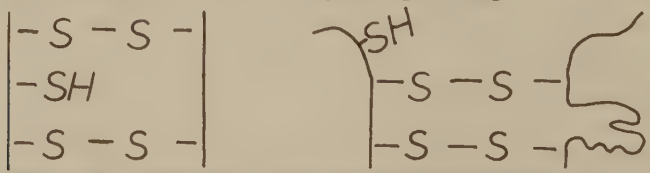
sätzlicher Effekt bemerkbar.Die längerkettigen unpolaren Reste werden vermutlich an die hydrophoben Bereiche angelagert und führen so zu einer Schwächung dieser Bereiche ähnlich wie in Alkohol-Wasser-Gemischen.Die Seitenketten des Proteinmoleküls in den hydrophoben Bereichen können sich in der nun hydrophober gewordenen Umgebung freier bewegen.Es tritt also eine Schwächung der hydrophoben Bindungen zwischen den unpolaren Seitenketten der Proteinmoleküle auf,obwohl die wässrige Umgebung durch die strukturbildenden Ketten der Salze eine erhöhte Ordnung aufweist.

Einen ähnlichen Einfluß sollten die Tenside auf die hydrophoben Bindungen haben.Die anionaktiven Tenside werden bei niedrigem pH-Wert,die kationaktiven bei hohem pH-Wert an der Faser adsorbiert.[106,113)] Das Tensidion muß für eine Adsorption also immer die entgegengesetzte Ladung wie die Faser haben.Wie Stein in seinen quantitativen Untersuchungen feststellte,wird z.B.bei einem pH-Wert von 2 an Corriedale Wolle 23,3% Decylsulfat adsorbiert, bei einem pH-Wert von 7 immerhin noch 5,25%.Die Tatsache, daß die adsorbierte Tensidmenge größer ist als die Tensidmenge,die durch eine reine Adsorption an den freien Aminosäuren aufgenommen werden kann,deutet darauf hin,daß sich an die primärgebundenen Tensidionen weitere Tensidmoleküle auf Grund von hydrophoben Bindungen mizellartig anlagern.Röntgenmessungen von Stein und von Spei deuten auch auf diesen Vorgang hin.Die langen hydrophoben Ketten der Tensidmoleküle,die sich um die hydrophoben Bereiche herum anlagern,verdrängen das Wasser aus ihrer Umgebung und machen so die Umgebung hydrophober.Dies bedingt eine Schwächung der hydrophoben Bindungen der Fasern und folglich eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur.Die Adsorption des Tensids und damit die Erniedrigung der Kontraktionstemperatur ist um so wirksamer,je länger die

Tensidkette ist.Dies stimmt mit Röntgenmessungen von Stein und mit kalorischen Messungen von Ebert und Stein überein. Wird durch eine geeignete Einstellung des pH-Wertes dafür gesorgt,daß die Adsorption nicht oder nur zu einem geringen Maß stattfinden kann,so ist die Beeinflussung der hydrophoben Bindungen und damit auch der Kontraktionstemperatur gering.

Um den Einfluß der Neutralsalze und der Tenside in wässrigen Lösungen auf die Kontraktion von Proben mit herabgesetztem Cystingehalt besser verstehen zu können,wollen wir etwas näher auf den Kontraktionsvorgang eingehen.Wenn durch die Temperatur und die jeweilige Lösung die hydrophoben Bindungen und auch die weiteren Bindungen,die die Struktur stabilisieren,bis zu einem gewissen Maß geschwächt sind,so setzt der Zusammenbruch der Struktur und damit die Kontraktion ein.Die α-Helix bricht zusammen,gleichzeitig müssen die Disulfidbindungen einem Thiol-Disulfidaustausch unterworfen sein,da sofort eine vollständige Kontraktion einsetzt.[124)]

Bei dem Thiol-Disulfidaustausch handelt es sich um das Aufsprengen von -S-S-Brücken unter Zugbeanspruchung in Gegenwart von SH-Gruppen mit einem anschließenden Einschnappen in eine energetisch günstigere Lage.



Das Ausmaß der Schwächung der hydrophoben Bindungen und der weiteren Bindungen,bei der die Kontraktion einsetzt,ist indirekt von der Zahl der Disulfidvernetzungen abhängig.Eine starke Vernetzung ergibt eine zusätzliche Stabilität der Faser.

Dies erkennt man an den hohen Kontraktionstemperaturen von Roßhaaren und Humanhaaren in Wasser und in wässrigen Lösungen.Durch die Herabsetzung des Cystingehaltes wird folglich auch die Kontraktionstemperatur erniedrigt.Dies wurde durch die Messungen deutlich gemacht,in denen die Abhängigkeit der Kontraktionstemperatur vom Cystingehalt ermittelt wurde.
Bei den Tensiden tritt eine Absenkung der Kontraktionstemperatur bei den Proben mit herabgesetztem Cystingehalt aus zwei Gründen auf:

1) Durch den verringerten Cystingehalt
2) Durch die Schwächung der hydrophoben Bindungen

Es fällt auf,daß auch bei den pH-Werten,bei denen keine oder doch nur eine sehr geringe Adsorption der Tenside vorliegt,eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur unter die des Wassers auftritt.Offensichtlich reicht bei diesen geschwächten Fasern die sehr geringe Beeinflussung der hydrophoben Bindungen durch die Tensidketten aus, um eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur zu bewirken.
Die Erniedrigung der Kontraktionstemperatur bei den jodacetatblockierten Proben mit wachsendem pH-Wert ist leicht zu verstehen: durch die Blockierung wurden Ladungen eingeführt,die durch ihre elektrostatische Abstoßung für eine verminderte Stabilität der Fasern sorgen.
Neben der Wirkung der unpolaren Ketten tritt bei den Tensiden zusätzlich die Wirkung des jeweiligen Gegenions auf. Die Wirkung sollte der Wirkung dieser Ionen in den wässrigen Lösungen anorganischer Salze gleichkommen.Die geringe Konzentration verhindert jedoch eine merkbare Beeinflussung der Meßergebnisse.

Bei den Kationen ist die Einflußnahme auf die Kontraktionstemperatur über die hydrophoben Bindungen nach unseren Messungen sehr unwahrscheinlich.Wird bei festem Anion die

Abhängigkeit der Kontraktionstemperatur von den Kationen untersucht, so ergibt sich eine bestimmte Reihenfolge zunehmender 'Kontraktionswirkung' dieser Ionen. Im Gegensatz zu den Anionen laufen die Viskositätswerte, die wachsende Strukturbrechung anzeigen, genau antiparallel hierzu (Ausnahme Mg).

Viskosität, zunehmende Strukturbrechung:

$$Mg^{++}, Ca^{++}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+};$$

Kontraktionsmessungen, zunehmende 'Kontraktionswirkung'

$$NH_4^{+}, K^{+}, Na^{+}, Mg^{++}, Li^{+}, Ca^{++}.$$

Nach unseren Vorstellungen befinden sich die hydratisierten Kationen in der Nähe der polaren, hydrophilen Gruppen der Proteinmoleküle und beeinflussen dabei die Wasserstoffbrückenbindungen. Strukturbildende Salze bewirken eine verstärkte Wasserstoffbrückenstruktur in ihrer Umgebung[54,100] und können so im Sinn von Schellmann,[80] Irving[81] und Cavalieri[77] eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen des Proteinmoleküls hervorrufen, da die Wasserstoffbrücken nunzwischen Wasser und Proteinen stärker als die Protein-Protein-Wasserstoffbrücken sind. Strukturbrechende Kationen bauen dagegen in ihrer Umgebung die Wasserstruktur und damit Wasserstoffbrücken ab. Da dadurch die Zahl der Konkurrenzwasserstoffbrücken herabgesetzt worden ist, werden die Wasserstoffbrücken zwischen den Proteinen gestärkt, so daß eine Erhöhung der Kontraktionstemperatur resultiert.
Je stärker ein Kation strukturbrechend wirkt, um so stärker muß es über die Wasserstoffbrücken die Kontraktionstemperatur heraufsetzen. Nach diesen Vorstellungen ist die gegenläufige Reihenfolge der Ergebnisse von Viskositätsmessung und Kontraktionsmessung durchaus verständlich.
Bei dem Kation Mg^{++} müssen zusätzliche Effekte wieder für die leichte Verschiebung in der Reihenfolge sorgen.

Bei den Tetraalkylammoniumsalzen wirkt das Kation,das eine unpolare Kette enthält,zusätzlich zu dem oben beschriebenem Einfluß über eine Anlagerung an die hydrophoben Bereiche ähnlich wie die Tenside.Auf diese Weise erniedrigt es die Kontraktionstemperatur.
Es muß nun noch etwas darüber ausgesagt werden,auf welche Weise die Kationen in die Nähe der hydrophilen,die Anionen in die Nähe der hydrophoben Bereiche gelangen.Eine Diffusionsbehinderung tritt bei diesen niedrigen Konzentrationen nach den kalorischen Messungen nicht auf (Siehe weiter unten). Eine einleuchtende Erklärung ist,daß die Anionen und die Kationen in der Nähe der entsprechenden Bereiche adsorbiert werden,um dann einen Einfluß auf diese Bereiche auszuüben.Das Adsorptionsgleichgewicht muß allerdings bei dieser Adsorption sehr stark auf der Seite der Desorption liegen,da nach unseren Messungen:

1)mit wachsender Konzentration der Lösung keine Sättigung und damit kein konzentrationsunabhängiges Verhalten auftritt,
2)bei der Variation des Flottenverhältnisses in einem sehr breiten Rahmen keine-einer Konzentrationsänderung entsprechende-Verschiebung der Kontraktionstemperatur auftritt,
3)bei Lösungen,die mehrere Salze enthalten,die Wirkung dieser Salze superponierbar ist:die Salze also unbehindert voneinander wirken können.Dies gilt natürlich nur im Bereich niedriger Konzentrationen,wo die Effekte noch linear sind.

Bei der Seide wird die Kontraktionstemperatur sowohl durch die Schwächung der hydrophoben Bindungen der Seitenketten als auch durch die Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den gestreckten Ketten hervorgerufen.Der Zusammenbruch der geordneten Bereiche erfolgt kooperativ,

die Kontraktion erfolgt in einem sehr schmalen Temperaturintervall bis zu einem Betrag von etwa 65%.

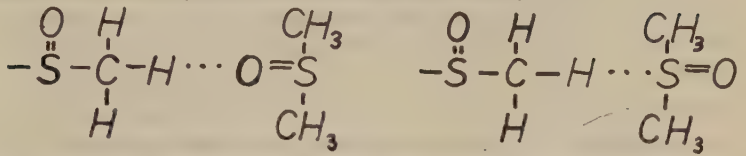
Die Stärke der Einwirkung der Salze auf die Stabilität der Fasern nimmt mit wachsender Konzentration dieser Salze zu. Bei den Salzen, die die Kontraktionstemperatur erhöhen, nimmt die Kontraktionstemperatur also mit zunehmender Konzentration einen immer höheren Wert an. Folglich nimmt bei den Salzen, die die Kontraktionstemperatur erniedrigen, mit wachsender Konzentration die Kontraktionstemperatur immer stärker ab. Hierbei kann in einem bestimmten Konzentrationsgebiet das schon oben erwähnte 'Übergangsgebiet' auftreten.

In wässrigen Lösungen wirken also nach unseren Messungen sowohl die hydrophoben Bindungen als auch die Wasserstoffbrückenbindungen und die Disulfidvernetzungen stabilisierend auf die Faser. In nichtwässrigen Lösungen können dagegen nur noch Wasserstoffbrücken und Disulfidvernetzungen zur Stabilität der Fasern beitragen.
Mit der Ersetzung des wässrigen Mediums durch ein nichtwässriges Medium werden jedoch nicht nur die hydrophoben Bindungen aufgehoben. Gleichzeitig ändern sich auch weitere physikalische Eigenschaften der Proteinmoleküle und ihrer Lösungsmittelumgebung. So wird z.B. die Dielektrizitätskonstante in einem weiten Rahmen variiert. Sie beträgt bei Zimmertemperatur im kHz-Bereich für:

Dimethylsulfoxid	≈ 50
Wasser	≈ 80
Formamid	≈ 85
N-Methylformamid	≈180

Auch die Struktur des Lösungsmittels und der Lösung ändern sich. Beim Dimethylsulfoxid handelt es sich - verursacht durch die starren Dipolmoleküle - vermutlich um eine sehr stark assoziierte Flüssigkeit, wobei die Asso-

ziation auf folgende Arten auftreten kann:[125)]



Bei Lösungen von anorganischen Salzen in Dimethylsulfoxid kann eine Ionenpaarbildung auftreten.Auch Formamid liegt nach Röntgenmessungen[126)] als eine durch Wasserstoffbrücken sehr stark assoziierte Flüssigkeit vor mit einer Nahordnung, die analog der kristallinen Ordnung ist.Die radiale Verteilungsfunktion der Lösungen von KJ weist auf Ionenpaarbildung (mittlerer K^+-J^--Abstand 3,7 A) bei allen Konzentrationen sowie auf eine Kationsolvatation hin. Außerdem kann - verursacht durch die veränderten physikalischen Eigenschaften der Umgebung- die Proteingestalt in Wasser und in den organischen Lösungen verschieden voneinander sein,da die Gestalt nicht nur von der Aminosäuresequenz sondern auch entscheidend von der Umgebung abhängt.Der unterschiedliche Betrag der Kontraktion in den verschiedenen Lösungsmitteln deutet auf diese unterschiedliche Gestalt hin.Da sich also bei der Ersetzung des Wassers durch andere Lösungsmittel so viele Faktoren ändern, ist eine Zurückführung des Kontraktionsverhaltens auf molekulare Ursachen schwierig.Hierzu müßten noch genauere Einzelheiten über die Struktur der Lösungsmittel und der Salzlösungen bekannt sein.Man kann nur folgendes aussagen: Die Höhe der Kontraktionstemperatur in Formamid,in Methylformamid und speziell in Dimethylformamid zeigt,daß in diesen Lösungen die durch die Abwesenheit der hydrophoben Bindungen bedingte Schwächung der Fasern durch die unterschiedliche Wasserstoffbrückenstruktur der Proteine teilweise kompensiert wurde.Eine verstärkte Wasserstoffbrückenstruktur ergibt sich z.B.in Dimethylformamid aus den schwächeren Konkurrenzwasserstoffbrücken der Lösung.

Die anorganischen Salze in den Lösungen können durch direkte Einwirkung auf die Proteinwasserstoffbrücken diese schwächen und damit die Kontraktionstemperatur erniedrigen.
In Dimethylsulfoxid bewirkt offenbar die Wechselwirkung des starken S = O - Dipols mit den Wasserstoffbrücken der Proteine eine Schwächung der Faser.Eine niedrige Kontraktionstemperatur ist die Folge.Durch die Zugabe von gut löslichen Salzen wird der S = O - Dipol mehr oder weniger stark abgeschirmt,so daß die Stärke der Wechselwirkung mit den Wasserstoffbrücken abnimmt.Hierdurch wird die Stabilität der Faser erhöht,die Kontraktionstemperatur steigt an.Es muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben,das Kontraktionsverhalten der Fasern in organischen Lösungen genauer zu erfassen.

4. Messungen im Bereich hoher Konzentrationen der Lösungen

4.1 Ergebnisse aus der Literatur

In diesem Konzentrationsgebiet trat beim LiBr eine zweistufige Kontraktion auf, deren Temperaturlage mit wachsender Konzentration der Lösung anstieg. Bei den Kalorimetermessungen wurde von Ebert und F.H.Müller[36] ein exothermer Peak beobachtet. Es liegt nahe, den exothermen Peak als Anzeichen einer Adsorption von LiBr an den Fasern zu deuten. Schon Alexander[71,72] sowie Crewther und Dowling[73,74] führten die Kontraktion der Keratinfasern in LiBr-Lösungen auf Adsorption der Elektrolyte am Protein zurück. Ebert wies die Adsorption dann direkt durch Titration nach[75]. Nach Alexander sollen die Li^+-Ionen, die in den hochkonzentrierten Lösungen unvollständig hydratisiert sind, NH- und OH-Gruppen der Proteinmoleküle in die Hydrathülle einbeziehen und dadurch die Wasserstoffbrücken, die die Helices in den fibrillären Bereichen stabilisieren, aufbrechen und so eine Kontraktion der Fasern herbeiführen.

Crewther und Dowling lehnten diese Vorstellungen ab. Sie wiesen darauf hin, daß

1) LiJ schon in einer Konzentration von 2 Val/Liter eine Erniedrigung der Kontraktionstemperatur unter die des Wassers bewirkt, obwohl hier die Hydrathülle des Li^+-Ions sich noch vollständig ausbilden kann;
2) Lithiumacetat selbst in einer 12n Lösung bei 100°C keine Kontraktion bewirkt, obwohl hier die Hydrathülle sicher unvollständig ausgebildet ist.

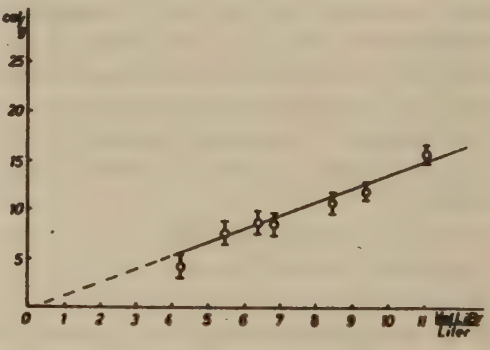
Crewther und Dowling sahen deshalb die Ursache der Kontraktion in der Adsorption der Anionen am Protein, wodurch die negative Ladung der Fasern und damit deren Quellung erhöht wird. Hierdurch werden die Sekundärvalenzen, die die Konformation stabilisieren, so beansprucht, daß die

geordnete Struktur zusammenbricht.Die Adsorption des Anions soll durch stark polarisierend wirkende Kationen wie z.B.Li^+ erleichtert werden.

4.2 Kalorimetermessungen

Zunächst untersuchten wir den Vorgang der Adsorption,um die in der Einleitung erwähnten Hemmungen nachzuweisen. Der Kontraktionsvorgang selbst wird bei der Diskussion der Hemmung mit behandelt.Um die Hemmungen genauer zu erfassen,wurde in verschiedenen Salzlösungen die Adsorption durch Kalorimetermessungen untersucht.

Abb.62
Adsorptionswärme bei Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung



Es trat in LiBr-Lösungen bei allen gemessenen Wollen der bekannte exotherme Peak auf.Die abgegebene Wärmemenge nahm linear mit der Konzentration der Lösung zu.Gleichzeitig verschob sich der Beginn des exothermen Peaks mit wachsender Konzentration zu höheren Temperaturen.(Abb.63) Ein exothermer Peak wurde bei höheren Konzentrationen auch noch bei LiCl,NaJ,LiJ,$CaCl_2$,NaSCN und LiSCN beobachtet.

Abb.63

Temperaturlage des exothermen Peaks bei Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration

Aufgetragen ist Beginn, Maximum und Ende des Peaks

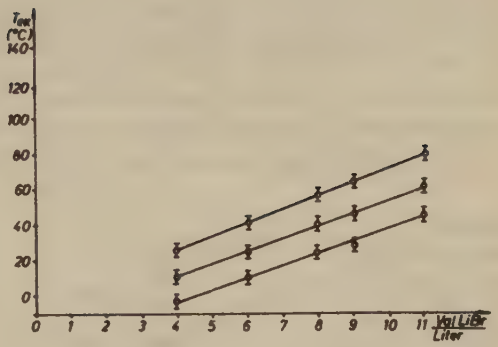
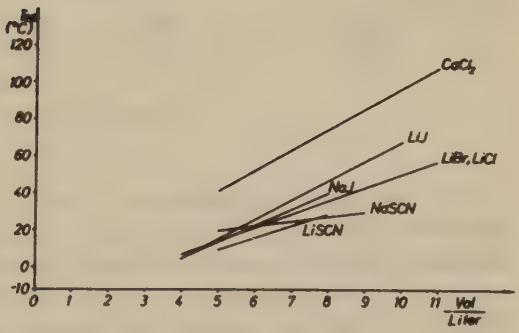


Abb.64

Temperatur des Beginns des exothermen Peaks in Abhängigkeit von der Konzentration

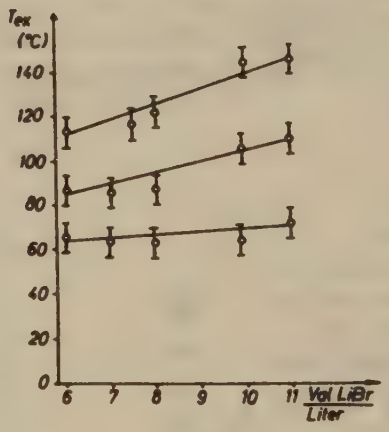


Die Temperaturlage des exothermen Peaks und der Anstieg der Temperatur mit wachsender Konzentration der Lösungen ist bei den einzelnen Salzen unterschiedlich.(Abb.64)

Die Temperaturlage ist z.B.beim $CaCl_2$ extrem hoch.Beim NaSCN liegt der Peak tief,seine Lage wird nur wenig von der Konzentration der Lösung beeinflußt.Beim LiJ liegt der Peak bei geringen Konzentrationen bei tiefen Temperaturen,mit wachsender Konzentration steigt diese Temperatur aber steil an.Die Werte für LiCl und für LiBr stimmen im ganzem Konzentrationsintervall überein.

Abb.65
Temperaturlage des exothermen Peaks für Roßhaare in Abhängigkeit von der Konzentration

Auftragung siehe Abb.63



Auch bei Roß- und Humanhaaren tritt ein exothermer Peak auf(Abb65,66)Er liegt allergings - verglichen mit den Werten von Wollfasern - bei sehr hohen Temperaturen.Der Peak ist breit und verschmiert,so daß er nur schlecht vom Untergrund abzutrennen ist.So wird sowohl die Temperaturlage als auch die gemessene Wärmemenge mit einem relativ großen Fehler behaftet sein.
Ein exothermer Peak tritt auch bei der unbehandelten und bei der vernetzten Seide auf.(Abb.67) Bei der unbehandelten Seide verschiebt sich die Temperaturlage des Peaks zunächst mit wachsender Konzentration zu höheren Werten. Oberhalb einer Konzentration von 8 Val/Liter sinkt die

Temperaturlage jedoch wieder ab.Bei der vernetzten Seide geht oberhalb einer Konzentration von 1o Val/Liter der bis dahin erfolgte lineare Anstieg der Peaktemperatur in eien konstanten Wert über.

Abb.66
Temperaturlage des exothermen Peaks für Humanhaare in Abhängigkeit von der Konzentration

Auftragung siehe Abb.63

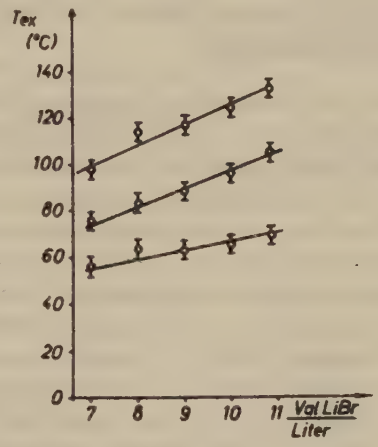
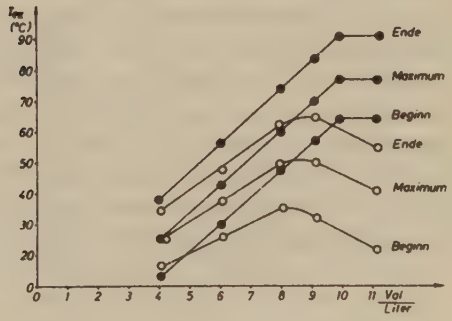


Abb.67
Temperaturlage des exothermen Peaks in Abhängigkeit von der Konzentration

unbehandelte Seide ○
vernetzte Seide ●

Auftragung siehe Abb.63

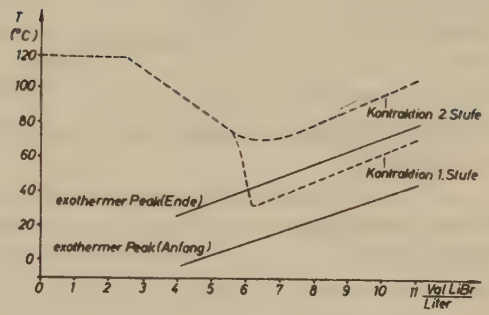


Wie bei den Kontraktionsmessungen kann die Temperaturlage des Peaks durch wachsende Aufheizgeschwindigkeiten stark zu höheren Werten verschoben werden. Gleichzeitig mit der Verschiebung tritt eine Verbreiterung des Peaks auf.

4.3 Die Korrelation zwischen den Kalorimeter- und den Kontraktionsmessungen

Oberhalb einer bestimmten Konzentration trat sowohl in LiBr-Lösungen als auch in einigen anderen Salzlösungen bei Wolle, Seide, Roßhaaren und bei Humanhaaren ein exothermer Peak auf. Verfolgt man die Korrelation zwischen diesem Peak und den Kontraktionstemperaturen von höchsten Konzentrationen an abwärts, so ergibt sich, daß zunächst die Kontraktionstemperatur im Temperaturintervall des Peaks liegt und zwar zwischen seinem Maximum und seinem Ende. (Abb. 68) Diese Aussage ist zutreffend für alle hier untersuchten Proteinfasern, für alle Aufheizgeschwindigkeiten und für alle gemessenen Lösungen. Auch für die chemisch modifizierten Fasern trifft dies zu.
Bei tieferen Konzentrationen tritt zwar weiterhin ein exothermer Peak auf. Die Kontraktionstemperatur steigt jedoch in einem 'Übergangsgebiet' steil zu hohen Temperaturen an. Es besteht nun keine direkte Übereinstimmung der Temperaturen beider Effekte mehr. Die Korrelation ist also für Wolle, Roßhaare und Humanhaare in dem Konzentrationsbereich vorhanden, in dem eine zweistufige Kontraktion auftritt. In diesem Bereich stimmen auch für die chemisch modifizierten Fasern die Temperaturen von Peak und Kontraktion überein, es tritt hier aber gleich eine vollständige Kontraktion ein.

Abb.68
Korrelation zwischen den Kalorimeter - und den Kontraktionsmessungen



4.4 Leitfähigkeitsmessungen

Eine Adsorption der Ionen führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung und kann so durch eine Leitfähigkeitsmessung nachgewiesen werden.
Mit der im experimentellen Teil angegebenen Vorrichtung wurde die Änderung der Leitfähigkeit einer 11,13n LiBr - Lösung gemessen,die zusammen mit Lincoln Wolle in einer Glasampulle eingeschmolzen worden war.Die Temperatur wurde dabei kontinuierlich mit 45°C/h hochgeregelt.Um eine starke Änderung der Leitfähigkeit zu erhalten,wurde das Flottenverhältnis sehr klein gehalten.
In Abb.69 ist die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.Außerdem ist der Verlauf des zugehörigen exothermen Peaks eingezeichnet.Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der Temperaturen von Peak und Leitfähigkeitsänderung.Diese Übereinstimmung konnte auch an FF-Sulfonseide in LiBr - Lösungen beobachtet werden.

Abb.69
Änderung der Leitfähigkeit des Systems Wolle- 11,13n LiBr - Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur

Verlauf des zugehörigen Peaks

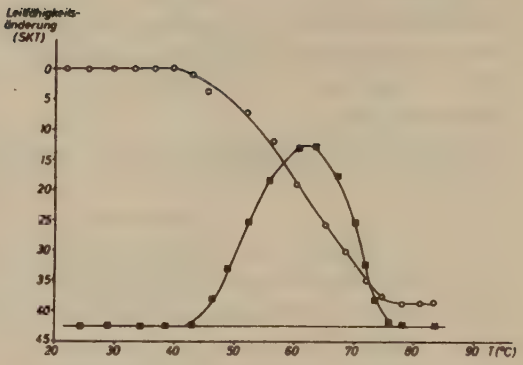
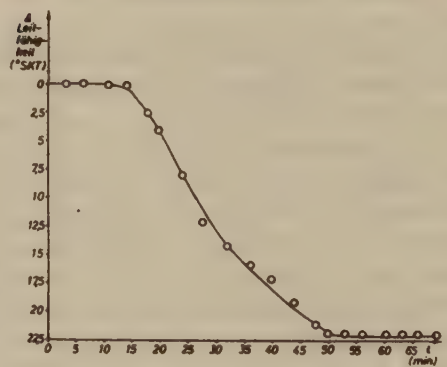


Abb.70
Änderung der Leitfähigkeit des Systems Wolle- 8,5n LiBr - Lösung in Abhängigkeit von der Zeit bei T = 29°C



Bei einer Messung von Lincoln Wolle in 8,5n LiBr mit einer konstanten Temperatur von 29°C ergab sich zunächst keine Änderung der Leitfähigkeit.Erst nach etwa 15 Minuten begann die Leitfähigkeit abzusinken.Nach weiteren 30 Minuten

hatte sie wieder einen konstanten Wert erreicht;der zugrunde liegende Vorgang war beendet.(Abb.70) Dieses Verhalten stimmt mit dem überein,das Ebert bei analogen Messungen im Kalorimeter fand.[37)]

4.5 Viskositätsmessungen an hochkonzentrierten Lösungen

Von den Viskositätsmessungen in den konzentrierten Lösungen erhoffen wir uns weitere Hinweise auf das Auftreten und den Abbau von Clustern.
Bei den Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration zeigten die Salze,die in geringen Konzentrationen viskositätserniedrigend wirkten,bei höheren Konzentrationen einen Anstieg über die Viskosität des Wassers, der erstaunliche Ausmaße annahm (LiJ,NaJ,CaJ_2;Abb.12).Dieser starke Anstieg sollte auf das Auftreten einer neuen Struktur hindeuten,d.h.auf die Ausbildung von Clustern.Bei den Salzen,die strukturerhöhend wirken,kann der Anstieg, der durch diese Strukturbildung bewirkt wird,nicht von dem Anstieg durch die Strukturerhöhung des Wassers abgetrennt werden.Der geringe Anstieg der Viskosität mit wachsender Konzentration beim Harnstoff und beim Guanidinhydrochlorid zeigt an,daß es sich hier offenbar um einen kontinuierlichen Übergang zu einer andersartigen Struktur handelt.Beim KJ,bei dem kein Anstieg der Viskosität auftritt,sollte die Sättigungskonzentration unterhalb des kritischen Wertes liegen,bei dem sich diese hydratähnliche Struktur auszubilden beginnt (Abb.12).

Messungen bei konstanter Konzentration

Bei den temperaturabhängigen Viskositätsmessungen an LiBr und an $CaCl_2$ erkennt man zunächst einen steilen Abfall der Viskosität mit wachsender Temperatur.(Abb.71,72) Bei etwa 80°- 90°C unterscheidet sich die Viskosität der Lösungen kaum noch von der des Wassers.

Abb.71
Viskosität von LiBr-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

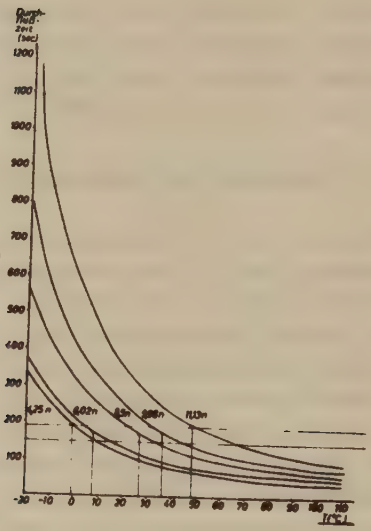
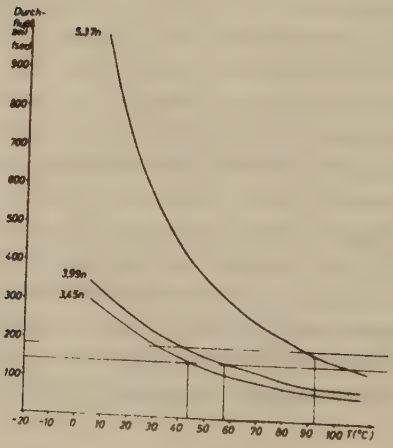


Abb.72
Viskosität von $CaCl_2$ - Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur



Auch bei den Lösungen,die in niedrigen Konzentrationen eine geringere Viskosität als das Wasser haben (z.B.NaJ), tritt bei höheren Konzentrationen ein ähnliches Verhalten wie bei den Lösungen von LiBr und $CaCl_2$ auf.(Abb.73) Bei den Harnstofflösungen (Abb.74) und bei den Guanidinhydrochloridlösungen ist dagegen die Temperaturabhängigkeit gering.Diese Ergebnisse deuten darauf hin,daß der starke Abfall der Viskosität mit der Temperatur auf den Abbau der Cluster und die dadurch erfolgte Homogenisierung der Lösung zurückzuführen ist.Beim Harnstoff und beim Guanidinhydrochlorid,bei denen sich nicht oder nur in geringem Maße Hydratcluster ausgebildet haben, sinkt folglich die Viskosität mit steigender Temperatur nur sehr gering ab,verglichen z.B.mit Na-formiat.(Abb.74)

Abb.73
Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

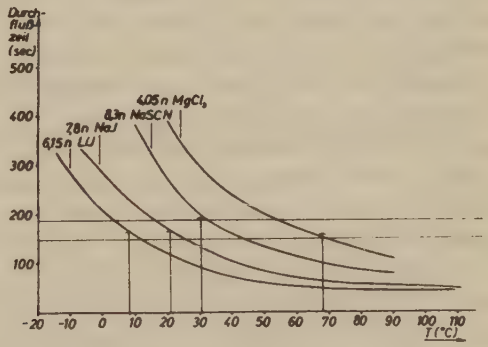
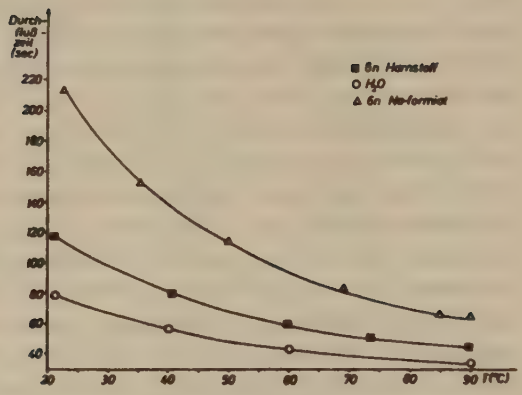


Abb.74
Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur



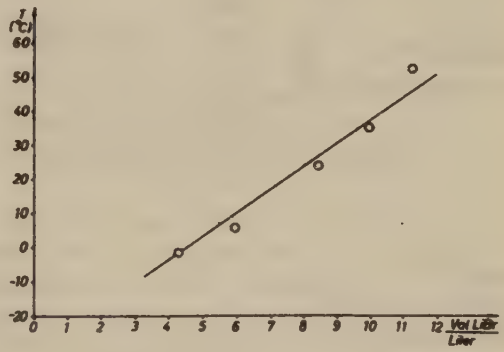
Um eine mögliche Beziehung zwischen dem exothermen Peak- und damit der Kontraktion - und der Viskosität - und damit der Struktur der Lösung - zu bekommen,wurde für Lincoln Wolle in einer 4,25n LiBr-Lösung für die Temperatur,bei der der exotherme Peak beginnt,die Viskosität mit einer bestimmten Fehlerbreite ermittelt.Trägt man nun für verschiedene Konzentrationen von LiBr-Lösungen die Temperatur auf, bei der diese Viskosität erreicht wird,so erhält man einen übereinstimmenden Verlauf mit der Kurve,die den Beginn des exothermen Peaks beschreibt.(Abb.75) Es beginnt im ganzen Konzentrationsgebiet also jeweils bei derselben Viskosität der exotherme Peak.Überraschend ist der Befund,daß für Lincoln Wolle auch bei den anderen Lösungen das gleiche Viskositätsintervall erreicht sein muß, bevor der exotherme Peak beginnen kann.In den Abbildungen 71-72 ist dieses feste Viskositätsintervall eingezeichnet.Die senkrechten Striche deuten die Temperatur des Peakbeginns an.Sie enden alle in dem eingezeichneten Intervall. Man erhält hier Hinweise darauf,daß jeweils die Cluster-

struktur der Lösung bis zu einem gewissen Grade abgebaut werden muß, bevor der Vorgang beginnen kann, der den exothermen Peak verursacht. Auf dieses Ergebnis wollen wir in der Diskussion näher eingehen.

Abb. 75

Temperatur gleicher Viskosität der Lösung o

Temperatur des Beginns des exothermen Peaks in der Lösung —



4.6 Kontraktionsmessungen an morphologisch modifizierten Fasern

Um einen Überblick über den Beitrag der Cuticula zur Adsorptionshemmung und damit zum Kontraktionsverhalten zu bekommen, wurde nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren die Cuticula von Humanhaaren, Roßhaaren und Lincoln Wolle entfernt und an diesen Proben Kontraktionsmessungen vorgenommen. Das Kontraktionsverhalten stimmt grob betrachtet mit dem der unbehandelten Fasern überein. Starke Unterschiede ergaben sich allerdings im Hinblick auf die Kontraktionstemperatur. (Abb. 76, 77)

Abb.76
Kontraktionstemperatur von Roßhaaren (Cystingehalt 13%) in Abhängigkeit von der Konzentration

Unbehandelt
Ohne Cuticula

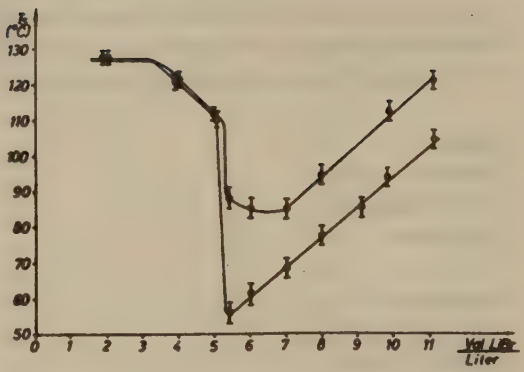
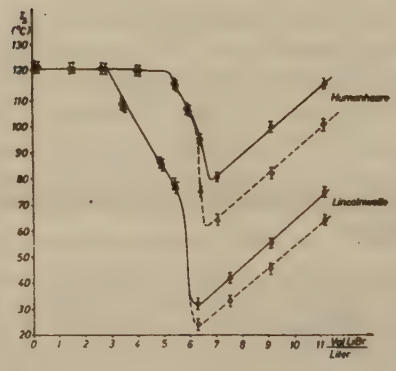


Abb.77
Kontraktionstemperatur von Humanhaaren (Cystingehalt 18%) und Lincoln Wolle (Cystingehalt 8,9%) in Abhängigkeit von der Konzentration

Unbehandelt
Ohne Cuticula



Während sie im Bereich der einstufigen Kontraktion unverändert blieb, trat im Bereich der zweistufigen Kontraktion eine Verschiebung der ersten Stufe bei Roß- und Humanhaaren von etwa 15°C, bei Lincoln Wolle von etwa 9°C zu

niedrigen Temperaruren hin auf.Die Temperaturlage der zweiten Stufe wurde auch in diesem Bereich nicht verändert.Bei Roßhaaren trat außerdem eine leichte Verschiebung des 'Übergangsgebietes' zu niedrigeren Konzentrationen auf.Dieses Verhalten wurde bei den anderen Fasern nicht beobachtet.

4.7 Zusammenfassende Diskussion

Die starke Abnahme der Viskosität mit wachsender Temperatur bei den strukturbildenden Salzen (z.B.$CaCl_2$) in Lösungen niedriger Konzentration kann folgendermaßen gedeutet werden.
Bei den strukturbildenden Salzen wird die Struktur des Wassers in der Lösung erhöht,d.h.die Größe und die Zahl der Cluster nimmt zu.Dies führt zu einem Anstieg der Viskosität.Mit wachsender Temperatur werden die Wassercluster abgebaut,so daß die Wirkung der Salze auf die Wasserstruktur geringer wird.Die Viskosität nähert sich folglich mit wachsender Temperatur immer mehr der des Waasers.Diese Annäherung ist auch bei den strukturbrechenden Salzen (z.B.KJ) zu erwarten.Die Viskosität sinkt hier weniger steil mit der Temperatur ab,als dies beim Wasser der Fall ist.Beim Wasser werden mit wachsender Temperatur immer mehr Wasserstoffbrücken gespalten - die Struktur also abgebaut - und somit die Viskosität erniedrigt.Wenn dies schon durch strukturbrechende Salze geschehen ist,kann der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität nicht mehr groß sein.Diese Ergebnisse lieferten noch einmal Hinweise auf die strukturbildende bzw strukturbrechende Wirkung der Salze.
Die Ergebnisse der Messungen in den hochkonzentrierten Lösungen machen folgende Vorstellung wahrscheinlich.
In dem hier behandelten Konzentrationsbereich bildet sich die in der Einleitung erwähnte spezielle Struktur

der Lösung aus.Cluster mit hydratähnlicher Struktur liegen gemeinsam mit wasserähnlichen Bereichen vor.Bei tiefen Temperaturen haben diese Cluster eine solche Größe,daß sie nicht durch die eng vernetzte Cuticula und die ebenfalls stark vernetzte amorphe Matrix in das Faserinnere diffundieren können.Mit wachsender Temperatur werden die Cluster in Richtung auf eine homogene Lösung hin abgebaut.Bei einer kritischen Größe kann dann eine Adsorption stattfinden.Mit wachsender Konzentration sind immer höhere Temperaturen erforderlich,um für einen Abbau der Cluster unter diese kritische Größe zu sorgen,so daß die Adsorption vor sich gehen kann.Außerdem kann die mit steigender Konzentration zunehmende Entquellung der Faser und die dadurch bedingte geringere Zugänglichkeit für ein weiteres Anwachsen der Adsorptionstemperatur verantwortlich sein.

Welche Hinweise haben die Messungen auf diesen Mechanismus der Adsorptionshemmung nun ergeben?Es ist bekannt, daß die besonders dicht vernetzte Cuticula wie eine nur schwer zu durchdringende Membran die Fasern umhüllt. Diese Membran ist bei den Wollfasern bei weitem nicht so dicht und so stark wie bei den Roß- und Humanhaaren. Nach Entfernung der Cuticula ergab sich bei der Wolle eine aus der Kontraktionstemperatur ermittelte Erniedrigung der Adsorptionstemperatur um 9°C,bei Roß- und Humanhaaren dagegen um 15°C.Diese Ergebnisse veranschaulichen die starke Hemmung der Diffusion durch die Cuticula.Da sie sehr stark vernetzt ist,drückt sie die kritische Clustergröße entscheidend herab.Nach ihrer Entfernung steigt die kritische Größe folglich an,d.h.die Adsorptionstemperatur nimmt ab.Da die Cuticula bei den Roß- und Humanhaaren dichter und stärker als bei der Wolle ist,ist bei ihnen der Abfall der Adsorptionstemperatur natürlich ausgeprägter.(Für Farbstoffe fanden auch Speakman und Smith eine Erhöhung der Diffusion bei

Humanhaaren nach Entfernung der Schuppen.[127])
Da die Adsorptionstemperatur bei den Fasern mit abnehmendem Cystingehalt absinkt,müssen auch die Cystinvernetzungen im Faserinneren diffusionshemmend wirken.Je weiter der Vernetzungsgrad abnimmt,um so zugänglicher wird der Faserstamm.Es können immer größere Cluster eindringen und so zu einer Adsorption führen.
Bei Roß- und Humanhaaren liegt auch bei cuticulafreien Fasern die Adsorptionstemperatur überhalb des Wertes der entsprechend behandelten Wolle.Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Adsorptionshemmung durch die Cystinvernetzung des Faserstamms,die bei Roß-und Humanhaaren offensichtlich für eine weniger zugängliche Struktur sorgen.
Da schon nach dem ersten Reduktionsschritt (zum Abbau der Cystinvernetzungen) kein Unterschied im Adsorptionsverhalten zwischen den Fasern mit und ohne Cuticula beobachtet wurde,muß die Cuticula schon so weit aufgelockert bzw zerstört worden sein,daß sie die Adsorption nicht mehr hemmen kann.
Einen sehr deutlichen Hinweis auf den Mechanismus der Adsorptionshemmung liefern die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen.Es ergab sich,daß für die verschiedenartigsten Lösungen immer dieselbe Viskosität vorliegen muß,bevor die Adsorption einsetzen kann.Für jede dieser Lösungen müssen - bevor die Diffusion einsetzt - die Cluster auf eine kritische Größe abgebaut werden,die nach den Messungen den verschiedenen Lösungen gemeinsam sein muß.Ohne diese Hemmungen müßte die Adsorptionstemperatur konzentrationsunabhängig sein.
Ein Vergleich zwischen den Kontraktionsmessungen und den Kalorimetermessungen ergibt,daß die erste Stufe der Kontraktion für Keratinfasern im Temperaturbereich zwischen dem Maximum und dem Ende des exothermen Peaks liegt. Es muß also zunächst eine bestimmte Elektrolytmenge adsorbiert sein,bevor die Helices durch Aufbrechen von Was-

serstoffbrückenbindungen so stark geschwächt sind,daß sie zusammenbrechen und so in den ungeordneten Zustand übergehen.Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen an anderen Systemen überein,in denen auch erst eine kritische Anzahl von Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden mußte, bevor Denaturierung einsetzen konnte.[77,78] Die Reversibilität der ersten Stufe der Kontraktion von Keratinfasern,die bereits von Haly und Feughelman gefunden wurde, konnte von uns sowohl bei den Kalorimetermessungen als auch bei den Kontraktionsmessungen bestätigt werden: nach dem Auswaschen der Fasern in Wasser gewannen sie ihre Ausgangslänge wieder;beim erneuten Aufheizen im Kalorimeter trat der exotherme Peak wieder in der alten Größe und mit derselben Temperaturlage auf,wie es bei der unbehandelten Probe der Fall war.Auch dieser Befund stimmt mit der Annahme einer Adsorption als Ursache des exothermen Peaks überein.

Bei der unbehandelten Seide nahm die Adsorptionstemperatur in LiBr - Lösungen zunächst mit wachsender Konzentration zu,fiel dann aber oberhalb von 8 Val/Liter wieder ab.Bei der vernetzten Seide stieg die Adsorptionstemperatur mit zunehmender Konzentration an und knickte bei Lösungen oberhalb von 10 Val/Liter zu konstanten Temperaturen hin ab.Der Anstieg bei beiden Proben deutet wieder auf eine Hemmung der Diffusion hin,die in diesem Fall aber von der Zugänglichkeit der geordneten Bereiche für die Cluster hervorgerufen wird.Da bei niedrigen Konzentrationen keine Temperaturverschiebung der Adsorption durch die Vernetzung auftritt,muß die Vernetzungsdichte zu gering sein,um als Hindernis für die Diffusion wirken zu können.Hierauf deutet auch der unverändert gebliebene Betrag der Kontraktion hin.Bei Konzentrationen oberhalb von 7,5 Val/Liter wirkt LiBr auf unvernetzte Seide lösend.Aus diesem Grund bilden die geordneten Bereiche keine Hindernisse mehr für die Adsorp-

tion von Elektrolyten.Die Adsorptionstemperatur,die die Folge einer Schwächung der geordneten Bereiche durch Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen ist,liegt auch bei Seide im Temperaturintervall des exothermen Peaks.
Nach der ersten Stufe der Kontraktion tritt bei höheren Temperaturen - außer bei der Seide - bei allen untersuchten Fasern eine weitere Kontraktion ein,die sogenannte zweite Stufe der Kontraktion.Hier sollte die Stabilität der Disulfidbrücken für die Temperaturlage der Kontraktion verantwortlich sein,denn die Makromoleküle sind nicht mehr durch stabilisierend wirkende Wasserstoffbrücken vernetzt.Auch eine Stabilisierung der Struktur durch die geordneten Bereiche ist nicht mehr gegeben.Hierauf weist das Vorliegen eines gummielastischen Verhaltens hin.
Mit wachsender Temperatur entspricht die durch die Vernetzungen vorgeschriebene Konformation der Ketten immer weniger dem Gleichgewichtszustand.Es tritt eine wachsende Spannung in den Vernetzungen auf,die schließlich zu einem Öffnen dieser Bindungen und einem anschließenden Einschnappen in einer günstigeren Lage führt.(Thiol-Disulfid-Austausch)
Für die ungehinderte Umlagerung einer Kette zum Gleichgewichtszustand hin muß natürlich ein bestimmtes freies Volumen in ihrer Nähe zur Verfügung stehen,da sonst die Kette sich nicht genügend stark umorientieren kann,so daß die -S-S-Brücken wieder in ihrer alten Lage einschnappen.Die Temperaturlage der zweiten Stufe der Kontraktion verschiebt sich mit wachsender Konzentration zu höheren Temperaturen,weil eine immer stärkere Entquellung der Fasern auftritt.

Quellung für Wolle[71)]

Wasser	14,2%
50% LiBr	6,7%
75% LiBr	2,2%
100% LiBr	1,3%

Hierdurch wird die Möglichkeit einer Umlagerung der Ketten beschränkt,da weniger freier Raum für eine Umorientierung zur Verfügung steht.Folglich wird die Kontraktion zur höheren Temperatur verschoben.
Bei den Roß- und Humanhaaren wird durch die starke Vernetzung von Cuticula und vom Faserstamm die Adsorption und damit der Beginn der Kontraktion zu so hohen Temperaturen verschoben,daß der Disulfidaustausch kaum noch behindert ist.Erste und zweite Stufe der Kontraktion erfolgen deshalb kaum noch getrennt voneinander.Ein ähnlicher Effekt tritt bei den Lösungen auf,die durch ihre besondere Clustergröße die Adsorption zu hohen Temperaturen verschieben.Bei $CaCl_2$ - Lösungen wird für Lincoln Wolle die Adsorption zu so hohen Temperaturen verschoben,daß erste und zweite Stufe praktisch gleichzeitig verlaufen.Eine Aufspaltung der Kontraktion in erste und zweite Stufe wird dann nicht mehr beobachtet.
Schon bei den einmal reduzierten Proben (Cystingehalt bei der Wolle etwa 2,7%) erfolgt die Kontraktion nur noch in einer Stufe gleich bis zum vollen Betrag.Die Kontraktionstemperatur wird hier durch die Adsorptionstemperatur bestimmt.Durch die geringe Vernetzungsdichte ist die Stabilität der Matrix so herabgesetzt,daß beim Zusammenbruch der geordneten Bereiche auch die Matrixstruktur sich durch Umlagerungen auf den Gleichgewichtszustand zu bewegt.
Hier zeigt sich deutlich der Einfluß der geordneten Bereiche auf die Stabilität der amorphen Matrix.Unterhalb eines bestimmten Cystingehaltes scheint jedoch die Stabilität der Matrix durch die geordneten Bereiche nicht mehr gewährleistet zu werden,denn Alexander fand eine Kontraktion der Wolle von 20% in kaltem Wasser,nachdem durch Peressigsäure 92% des Cystins zu Cysteinsäure oxidiert worden war.[71] Das Röntgendiagramm zeigte ein teilweise desorientiertes α -Diagramm.Bei anschließender Behandlung der Faser in Wasser von 95°C kontrahierte sie

um weitere 20%;jetzt lag ein desorientiertes β -Diagramm vor.Die Matrixmoleküle lagern sich offenbar dabei um und zwar unabhängig von den geordneten Bereichen und bewirken so eine Kontraktion.Die Umlagerung wird durch die offenere Struktur,die ein größeres freies Volumen aufweist,begünstigt.Erst bei höheren Temperaturen brechen auch die geordneten Bereiche zusammen und verursachen so die zweite Stufe der Kontraktion.Bei unseren Messungen an den 6 x reduzierten Roßhaaren scheint ein ähnlicher Effekt aufgetreten zu sein,da hier nur eine Kontraktion beobachtet wurde,deren Betrag der Hälfte des üblichen Wertes der Proben mit höherem Cystingehalt entsprach.Vermutlich konnte nur die Kontraktionsstufe erfaßt werden , die dem Zusammenbrechen der Helices entspricht.Bei den Wollfasern konnte dieses Verhalten nicht nachgeprüft werden,da die Fasern mit einem derartig niedrigen Cystingehalt nicht mehr für Kontraktionsmessungen geeignet waren.

Bei den Kontraktionsmessungen trat in einem bestimmten Konzentrationsintervall der Lösungen das sogenannte Übergangsgebiet auf.Es ist besonders deutlich beim LiBr ausgeprägt, es tritt aber auch in Lösungen von LiSCN,KSCN,LiJ und LiCl auf.In dem Übergangsgebiet sinkt die Kontraktionstemperatur steil ab.Gleichzeitig geht die bis dahin scharfe Kontraktion in eine sehr breite,verschmierte Kontraktion über.Oberhalb des Übergangsgebietes tritt eine Aufspaltung der Kontraktion in zwei Stufen auf.
In diesem Übergangsgebiet tritt nicht mehr - wie im Bereich niedriger Konzentrationen - ein kooperativer Zusammenbruch der Struktur auf.Das Kontraktionsverhalten deutet viel mehr darauf hin,daß in der Faser Bereiche unterschiedlicher Stabilität vorhanden sind,die mit wachsender Temperatur der Reihe nach - entsprechend ihrer Stabilität - in den ungeordneten Zustand übergehen und so zu einem breiten Kon-

traktionsverhalten führen.Hinweise auf Bereiche unterschiedlicher Stabilität wurden auch bei der Desoxyribonuklease gefunden.[77] Diese Heterogenität der Faser bezüglich der Stabilität tritt in anderen Konzentrationsgebieten der Lösungen nicht so stark in Erscheinung,da dort zusätzliche Faktoren die Faser bis zu hohen Temperaturen stabilisieren.Bei der 'überhöhten' Kontraktionstemperatur tritt dann trotz dieser Heterogenität eine relativ scharfe Kontraktion auf.

Die Faktoren,die zu einer Erhöhung der Kontraktionstemperatur führen,sind im Gebiet hoher Konzentrationen die Hemmungen der Adsorption durch die spezielle Struktur der Lösung und im Gebiet niedriger Konzentration vermutlich die erhöhte Stabilität der Konformation durch die hydrophoben Bindungen.Im Übergangsgebiet jedoch ist die Konzentration der Lösung zu gering,um eine Hemmung der Adsorption bei Zimmertemperatur zuzulassen.Andererseits reicht die Konzentration der strukturbrechenden Salze zu einer so starken Störung der Wasserstruktur aus,daß die hydrophoben Bindungen keine Bedeutung mehr für die Stabilität der Fasern haben.Also können nur noch Wasserstoffbrückenbindungen eine maßgebliche Rolle für die Stabilität spielen.

Der breite Kontraktionsverlauf macht somit Bereiche unterschiedlicher Wasserstoffbrückenstruktur,d.h.Bereiche,die in ihrer Ordnung mehr oder weniger von einer idealen Ordnung ohne Fehlstellen abweichen,wahrscheinlich.Die Ursache für diese Strukturunterschiede könnte in den Wasserstoffbrücken zwischen den Seitenketten der Proteinmoleküle liegen[115-117],da sich auf diese Weise durch eine wechselnde Folge von Seitenketten sehr leicht Bereiche unterschiedlicher Wasserstoffbrückenstruktur ausbilden können.Auch die Wasserstoffbrücken in den Helices können zu Bereichen unterschiedlicher Stabilität führen.Wenn in der nativen

Faser in den verschiedenen Bereichen wechselnde Anzahlen von Wasserstoffbrücken nicht geschlossen sind,die Ordnung also mehr oder weniger stark gestört ist,so verringert sich die Stabilität der Bereiche.Aus den bisherigen Messungen kann nicht entschieden werden,welche dieser beiden Möglichkeiten tatsächlich verwirklicht ist.Es kann natürlich auch eine Kombination beider vorliegen.
Im Übergangsgebiet erstreckt sich die breite Kontraktion bis zum vollen Betrag.Es muß also gleichzeitig mit dem Zusammenbruch der geordneten Bereiche eine Kontraktion der Matrix durch Thiol-Disulfid-Austausch stattfinden und zwar auch in dem breiten Temperaturintervall.In der Matrix setzt ein Thiol-Disulfid-Austausch in den Bereichen ein, die nicht mehr durch die geordneten Bereiche stabilisiert werden.

5. Der endotherme Peak

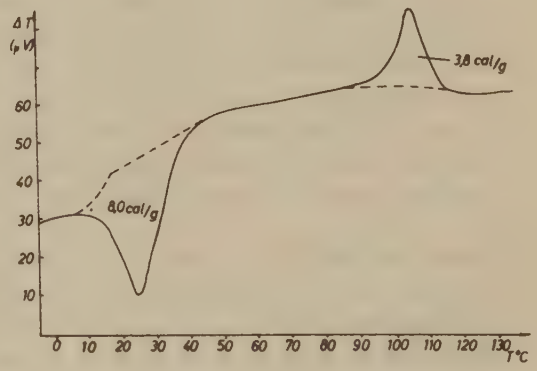
5.1 Kalorimetermessungen

5.11 Kalorimetermessungen in Lithiumbromidlösungen

Bei den kalorimetrischen Messungen in H_2O und in LiBr-Lösungen bis zu einer Konzentration von 3,5 Val/Liter erhält man für Wolle einen endothermen Peak,der bei etwa 120°C beginnt und bei etwa 140°C beendet ist.[36] Die aufgenommene Wärmemenge beträgt ungefähr 4 cal/g. Oberhalb von 3,5 Val/Liter erhält man zusätzlich den schon genannten exothermen Peak,der der Adsorption zuzuschreiben ist.

Abb.78
Differentialkalorigramm von Lincoln Wolle in einer 3,5n LiBr-Lösung

8,0 cal/g:exothermer Peak
3,8 cal/g:endothermer Peak



Gleichzeitig sinkt die Temperaturlage des endothermen Peaks ab,wobei die aufgenommene Wärmemenge konstant bleibt. (Abb.79,80) Erst bei höheren Konzentrationen als 6 Val/Liter nimmt die Wärmemenge in einem schmalen Konzentrationsintervall steil ab.Der Peak verbreitert sich so stark,

daß eine Abtrennung vom Untergrund schwierig wird.

Abb.79
Wärmemenge des endothermen Peaks bei Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration der LiBr-Lösung

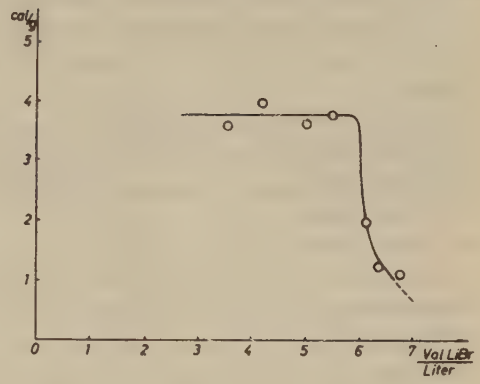
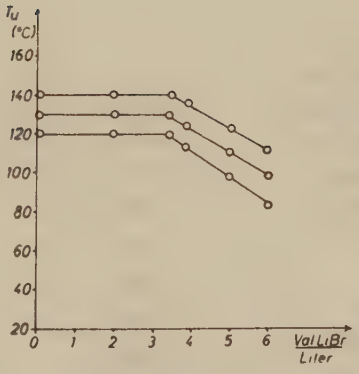


Abb.80
Temperatur des endothermen Peaks bei Kid Mohair in Abhängigkeit von der Konzentration der LiBr-Lösung
Aufgetragen sind Beginn, Maximum, Ende des Peaks



Oberhalb der 7n LiBr-Lösung ist kein endothermer Peak mehr feststellbar. Erst ab Konzentrationen von 11,13 Val/Liter

tritt in LiBr-Lösungen wieder ein verschmierter endothermer Peak auf.Lincoln Wolle,Blackface Wolle und Kid Mohair Wolle zeigen einen analogen Verlauf der Werte,es treten nur geringfügige Temperaturverschiebungen untereinander auf.

Abb.81
Temperatur des endothermen Peaks bei Humanhaaren in Abhängigkeit von der Konzentration der LiBr-Lösung
Auftragung siehe Abb.80

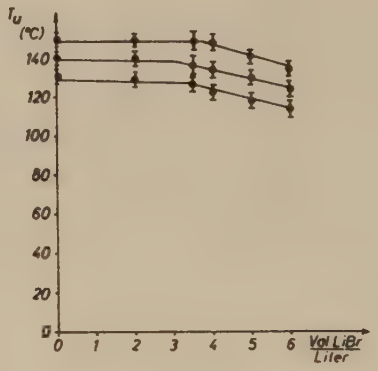
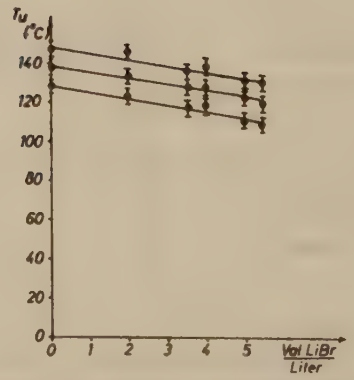


Abb.82
Temperatur des endothermen Peaks bei Roßhaaren in Abhängigkeit von der Konzentration der LiBr-Lösung
Auftragung siehe Abb.80



Auch bei den Humanhaaren (Abb.81) und bei den Roßhaaren (Abb.82) tritt ein endothermer Peak auf.Er ist gegenüber Wolle um etwa 8°C zu höheren Temperaturen verschoben. Wie beim exothermen Peak trat beim endothermen Peak eine Verschiebung der Temperaturlage zu höheren Werten mit wachsender Aufheizgeschwindigkeit auf.Während beim exothermen Peak eine starke Verschiebung und gleichzeitig eine Verbreiterung des Peaks - verursacht durch die Diffusion - auftrat,ist beim endothermen Peak die Verschiebung gering.

5.12 Kalorimetermessungen in weiteren Lösungen

Auch bei Messungen in Lösungen anderer Salze erhält man bei den Keratinfasern einen endothermen Peak.Die Temperaturlage sinkt mit wachsender Konzentration der Lösungen bei den meisten Salzen ab.(Zum Beispiel bei $LiClO_4$, NaJ)

Abb.83
Temperatur des endothermen Peaks für Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration der $LiClO_4$-Lösung Auftragung siehe Abb.80

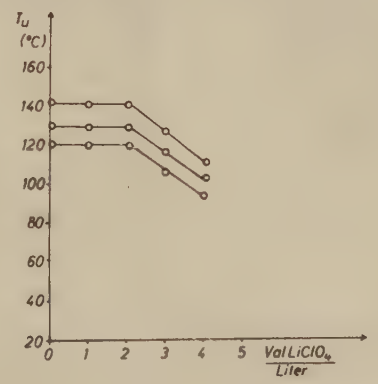


Abb.84
Temperatur des endothermen Peaks für Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration der Li_2SO_4-Lösung
Auftragung siehe Abb.80

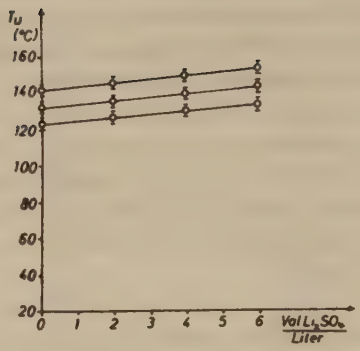
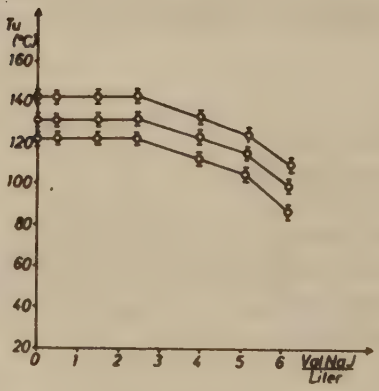


Abb.85
Temperatur des endothermen Peaks für Lincoln Wolle in Abhängigkeit von der Konzentration der NaJ-Lösung
Auftragung siehe Abb.80



Bei einigen Salzlösungen tritt jedoch ein gegensätzliches Verhalten auf.Hier nimmt die Temperaturlage des Peaks mit wachsender Konzentration der Lösung zu.(Zum Beispiel bei Li_2SO_4)

Bei vernetzter und bei unvernetzter Seide trat kein endothermer Peak auf. Bei Messungen von Vogelfedern in LiBr-Lösungen und in H_2O trat dagegen ein endothermer Peak auf.

5.2 Die Korrelation zwischen dem endothermen Peak und der Kontraktion

Es erhebt sich nun die Frage, ob in Wasser und im Gebiet niedriger Konzentration der Lösungen eine Korrelation zwischen dem dort auftretenden endothermen Peak und der Kontraktion besteht.
Beim Wasser und bei niedrigen Konzentrationen der LiBr-Lösung stimmen die Temperaturen des Peakbeginns und des Kontraktionsbeginns überein. Jedoch schon bei höheren Konzentrationen tritt eine Aufspaltung der Werte in dem Sinn ein, daß zunächst die Kontraktion erfolgt während der endotherme Peak erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Diese Aufspaltung ist nicht nur auf LiBr-Lösungen beschränkt. (Abb.86-90) In $LiClO_4$-Lösungen beginnt die Aufspaltung sogar schon bei niedrigeren Konzentrationen. Dies gilt auch für eine Reihe weiterer Salze wie z.B. $LiNO_3$, NaJ, KJ, KSCN.

Abb.86
Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der $LiClO_4$-Lösung
Kontraktion
Peak

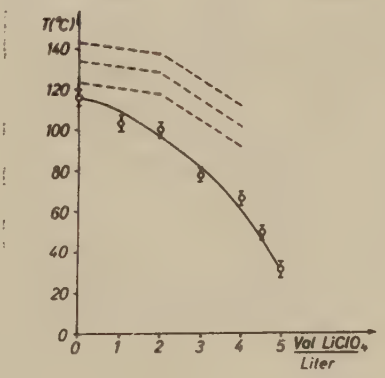


Abb.87

Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der $LiNO_3$-Lösung

Kontraktion

Peak

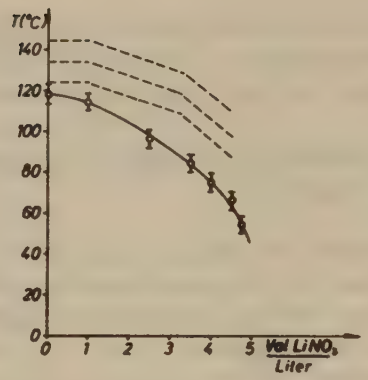


Abb.88

Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der KJ-Lösung

Kontraktion

Peak

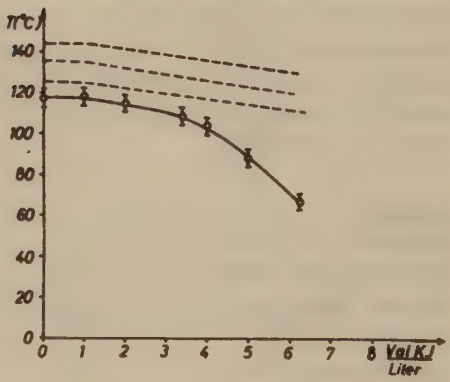


Abb.89

Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der KSCN-Lösung

Kontraktion

Peak

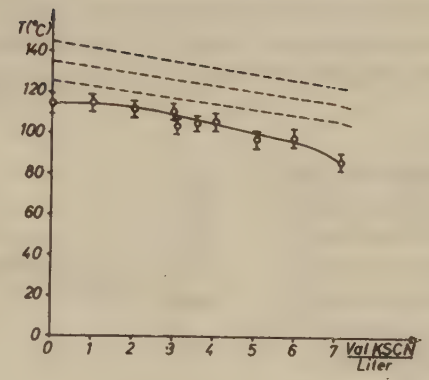
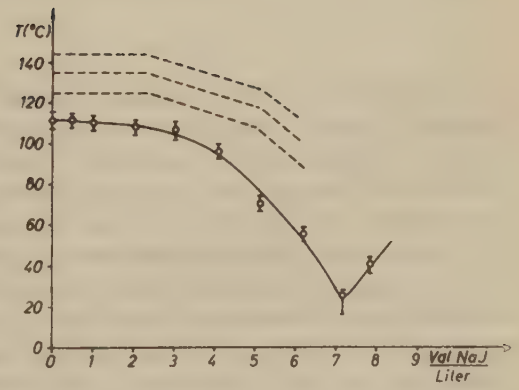


Abb.90

Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der NaJ-Lösung

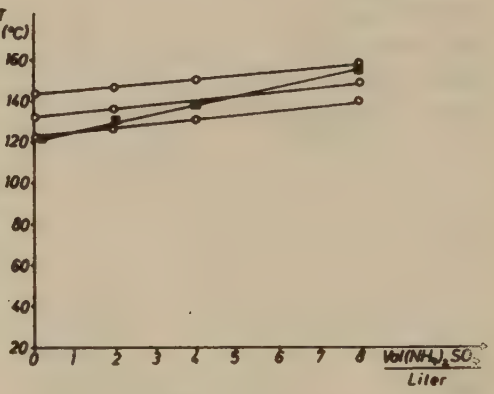
Kontraktion

Peak



Bei einigen Lösungen wie z.B. $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4 tritt die Aufspaltung mit umgekehrtem Vorzeichen auf. Bei ihnen beginnt zunächst der endotherme Peak, während die Fasern noch ihre konstante Ausgangslänge aufweisen. Erst wenn der Peak fast beendet ist beginnt die Kontraktion.

Abb.91
Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion in Abhängigkeit von der Konzentration der $(NH_4)_2SO_4$-Lösung
Kontraktion ■
Peak ●



Um festzustellen, ob die Aufspaltung spezifisch für die einzelnen Lösungen ist, wurden die Kontraktionstemperaturen von Lincoln Wolle in diesen Lösungen mit der Temperatur des Peakbeginns verglichen. (Abb.92) Man erkennt, daß mit Ausnahme der LiSCN-Lösung alle Meßpunkte etwa auf einer Kurve (innerhalb der Meßgenauigkeit) liegen. Hieraus ergibt sich, daß zu einer bestimmten Kontraktionstemperatur eine bestimmte Temperatur des endothermen Peaks gehört. Diese Zuordnung ist unabhängig von der jeweiligen Lösung und von der Konzentration der Lösung, die zu dieser Kontraktionstemperatur führt. Bei 120°C -125°C stimmen Peakbeginn und Kontraktionsbeginn überein. (Zum Beispiel in H_2O, LiBr-Lösungen bis 3 Val/Liter) Die Kurven schnei-

den sich hier.Oberhalb von 125°C erfolgt zuerst der endotherme Peak,dann bei höheren Temperaturen die Kontraktion. Unterhalb von 120°C kehrt sich die Reihenfolge um.Mit absinkender Kontraktionstemperatur nimmt das Ausmaß der Aufspaltung zunächst zu,um dann einen festen Wert von ungefähr 25°C anzunehmen.

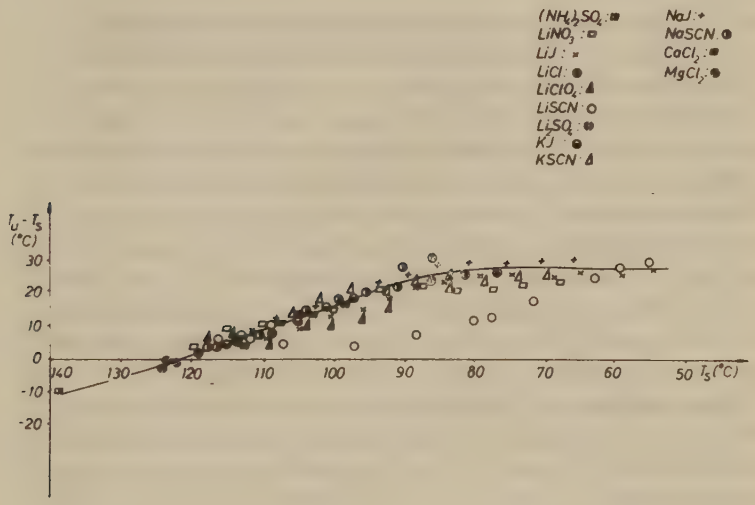


Abb.92

Vergleich der Temperaturen von endothermem Peak und Kontraktion für Lincoln Wolle in verschiedenen Lösungen unterschiedlicher Konzentration

T_u Temperatur des Peakgegipns

T_s Temperatur der Kontraktion

5.3 Zusammenfassende Diskussion

Ein Vergleich der Temperaturlage des endothermen Peaks der Keratinfasern mit der Kontraktionstemperatur zeigte, daß im allgemeinen die Kontraktion ohne Wärmeeffekte erfolgt. Auch bei den beiden Seideproben erhielten wir dieses Ergebnis.
Es ist bekannt, daß die Voraussetzung für das Auftreten der Kontraktion der Übergang geordneter Bereiche in den ungeordneten Zustand ist; es tritt ein 'Schmelzen' dieser Bereiche ein. Um so überraschender ist der Befund, daß bei der Kontraktion keine Wärmeaufnahme stattfindet. Dieses Verhalten scheint durch die besondere Struktur der Proteine verursacht zu werden, denn verstrecktes lineares Polyäthylen ergibt beim Schmelzen und der gleichzeitigen Kontraktion einen endothermen Schmelzpeak.[118] Bei der Kontraktion der Proteinfasern muß eine Kompensationswärme auftreten. Die molekulare Ursache dieser Kompensation ist noch ungeklärt.
Welche Vorgänge rufen nun den endothermen Peak hervor? Zwischen der Kontraktion und dem Peak muß eine Beziehung bestehen, da trotz unterschiedlicher Temperaturen der beiden Effekte:

1) der Peak sich verbreitert, wenn die Kontraktion breiter wird;
2) die Temperaturen vom endothermen Peak und von der Kontraktion sich in einer bestimmten Abhängigkeit voneinander verändern.

Die Seide, deren geordnete Bereiche in der β-Form vorliegen, weist keinen endothermen Peak auf. Der Unterschied der Strukturen kann jedoch nicht die Ursache für das Auftreten des Peaks sein, da sowohl bei verstreckter Wolle als auch bei Vogelfedern, die beide eine β-Struktur haben, ein endothermer Peak auftritt.
Ein weiterer Unterschied besteht in der Vernetzung der Keratinfasern und der Vogelfedern durch Disulfidbrücken.

Ein direkter Hinweis auf das Auftreten des Peaks durch diese Vernetzungen ist nicht zu erhalten,da durch die Spaltung dieser Vernetzungen die Kontraktion sehr breit wird und somit schon allein aus diesem Grund ein Peak nicht mehr beobachtet werden kann.
Nach unseren Meßergebnissen und nach der obigen Diskussion ist folgendes Bild wahrscheinlich.
In der Matrix kommen kleine Bereiche mit geordneter Struktur vor,die durch die Disulfidvernetzungen stabilisiert werden.Hinweise auf das Auftreten dieser Bereiche sind schon in der Literatur vorhanden.[119] Es ist möglich, daß diese Bereiche unabhängig von der Kontraktion der Faser schmelzen und dabei den endothermen Peak hervorrufen, da keine Kontraktion mit diesem Schmelzen verbunden ist. Tritt bis zu einer Temperatur von etwa 125°C keine Kontraktion ein,so schmelzen nach unseren Vorstellungen diese Bereiche.Der Schmelzpeak tritt dann unterhalb der Kontraktionstemperatur auf.Bei tieferen Kontraktionstemperaturen wird durch den Thiol-Disulfid-Austausch während und nach der Kontraktion die Stabilität dieser Bereiche verringert,so daß sie einige Grade oberhalb der Kontraktionstemperatur schmelzen.Dann erfolgt also zunächst die Kontraktion und anschließend bei höheren Temperaturen der Peak.
In den Konzentrationsgebieten der Lösungen,in denen die Kontraktion über ein sehr breites Temperaturintervall verläuft,tritt hiernach kein endothermer Peak auf,weil auch das Schmelzen der kleinen geordneten Bereiche in der Matrix über einen weiten Temperaturbereich verläuft. Dies gilt auch für die zweite Stufe der Kontraktion in den hochkonzentrierten Lösungen.Die aufgenommene Wärmemenge ist dabei so gering,daß sie nicht beobachtet werden kann.Erst wenn bei höchsten Konzentrationen die zweite Stufe der Kontraktion schärfer wird,kann der Peak wieder beobachtet werden.

6. Zusammenfassung

Heizt man Keratinfasern in Wasser und in wässrigen Lösungen zahlreicher Salze auf, so tritt eine Kontraktion dieser Fasern ein. Die Temperatur, bei der die Kontraktion beginnt, ist von der Art der Salzlösung und ihrer Konzentration abhängig.

In den Lösungen niedriger Konzentration üben die Anionen der Salze einen Einfluß auf die hydrophoben Bindungen und damit auf die Kontraktionstemperatur aus, indem sie die Struktur der wässrigen Umgebung der hydrophoben Bereiche verändern. Anionen, die nach Viskositätsmessungen strukturbildend wirken, erhöhen so die Stabilität der hydrophoben Bindungen, strukturbrechende Anionen erniedrigen sie. Mit wachsender Konzentration der Lösungen nimmt ihr Einfluß zu. Adsorbierte Tensidmoleküle schwächen die hydrophoben Bindungen, indem sie deren Umgebung hydrophober machen.

In nichtwässrigen Lösungen können hydrophobe Bindungen nicht mehr zur Stabilität der Fasern beitragen.

Es wird angenommen, daß die Kationen der Salze auf die Wasserstoffbrücken einwirken. Strukturbildende Kationen erniedrigen wahrscheinlich die Kontraktionstemperatur durch vermehrte Bildung konkurrierender Wasserstoffbrücken in der wässrigen Umgebung der Proteinmoleküle. Dies führt zu einer Schwächung der Protein-Protein-Wasserstoffbrücken. Strukturbrechende Kationen erhöhen nach diesem Bild die Kontraktionstemperatur. In diesem Konzentrationsgebiet erfolgt die Kontraktion durch Zusammenbruch der geordneten Bereiche und gleichzeitiger Umlagerung der Moleküle in der amorphen Matrix vermittels eines Thiol-Disulfid-Austausches.

In hochkonzentrierten Lösungen wird die Kontraktionstemperatur mit wachsender Konzentration zu höheren Werten verschoben, da durch die spezielle Struktur dieser Lösungen eine zunehmende Adsorptionshemmung einsetzt. Diese Hemmungen

wurden durch Viskositätsmessungen, Kalorimetermessungen, Leitfähigkeitsmessungen und durch Kontraktionsmessungen an Fasern ohne Cuticula wahrscheinlich gemacht. In diesem Konzentrationsgebiet erfolgt eine zweistufige Kontraktion, wobei die erste Stufe durch Zusammenbruch der geordneten Bereiche, die zweite Stufe durch Umlagerungen in der Matrix zustande kommen.

Bei der Seide geschieht die Kontraktion nach Schwächung der hydrophoben Bindungen und der Wasserstoffbrückenbindungen durch einen Zusammenbruch der geordneten Bereiche.

Die Kontraktion erfolgt trotz des 'Schmelzens' der geordneten Bereiche ohne meßbare Wärmeeffekte. Es tritt - offensichtlich bedingt durch die besondere Struktur der Proteine - eine Kompensationswärme bei der Kontraktion auf. Ein endothermer Peak wird auf das Schmelzen kleiner geordneter Bereiche in der Matrix, die durch Cystinbrücken stabilisiert werden, zurückgeführt. Bei der Seide, die keine Cystinbrücken aufweist, tritt kein endothermer Peak auf.

7. Literaturverzeichnis

1) W.T.Astbury und Street
Phil.Trans.Roy.Soc.230 A,75 (1931)

2) W.T.Astbury und Woods
Phil.Trans.Roy.Soc.232 A,333 (1933)

3) W.T.Astbury und Sisson
Proc.Roy.Soc.150 A,533 (1935)

4) W.T.Astbury und Bell
Nature 147,696 (1941)

5) W.T.Astbury
J.Chem.Soc.337 (1942)

6) W.T.Astbury
Adv.in Enzymology 3,63 (1943)

7) W.T.Astbury
Proc.Roy.Soc.134 B,303 (1947)

8) L.Pauling und R.B.Corey
Proc.U.S.Acad.Sci.37,729 (1951)

9) W.T.Astbury
Nature 155,501 (1945)

10) F.Lucas,J.T.B.Shaw und S.B.Smith
Adv.Protein Chem.13,108 (1958)

11) L.Pauling und R.B.Corey
Proc.U.S.Nat.Acad.Sci.37,241 (1951

12) L.Pauling und R.B.Corey
Nature 151,79 (1953)

13) F.H.C.Crick
Nature 170,882 (1952)

14) P.Kassenbeck
Histologie et Morphologie de la Laine (Paris 1959)

15) C.S.Whewell und H.J.Woods
J.Soc.Dyers Col.60,148 (1944)

16) H.Zahn
Text.Praxis 51,663 (1954)

17) H.P.Lundgren und W.H.Ward
Ultrastructure of Protein Fibers (New York 1963)

18) W.G.Crewther und L.M.Dowling
J.Text.Inst.51,T 775 (1960)

19) J.L.Bailey
Biochem.J.31,1369 (1939)

20) M.Horio und J.Kondo
Text.Res.1,373 (1953)

21) J.H.Auber
Trans.Roy.Soc.Edinb.62,191 (1950)

22) H.J.Woods
Proc.Roy.Soc.166 A,76 (1938)

23) W.T.Astbury und H.J.Woods
Phil.Trans.Roy.Soc.232 A,336 (1933)

24) H.Zahn
Naturwissenschaften 31,137 (1943)

25) E.Elöd und H.Zahn
Kolloid Z.108,94 (1944)

26) P.Alexander
Ann.New York Acad.Sci.53,653 (1951)

27) W.G.Crewther und L.M.Dowling
Nature 178,544 (1956)

28) A.R.Haly und M.Feughelman
Text.Res.J.27,919 (1959)

29) A.R.Haly,M.Feughelman und W.Harrison
Chem.Ind.(London) 15,731 (1937)

30) A.R.Haly und J.W.Snaith
Biochem.Biophys.Acta 44,180 (1960)

31) K.Ziegler
J.Biol.Chem.239,PC 2713 (1964)

32) M.Feughelman
Text.Res.J.28 (1958)

33) E.Elöd,H.Nowotny und H.Zahn
Melliand Textilb.21,617 (1936);25,73 (1940)

34) J.B.Speakman
J.Text.Inst.P.231 (1936)

35) H.Lindley
Text.Res.J.27,690 (1957)

36) F.H.Müller und G.Ebert
Forschungsb.des Landes Nordrheinw.Nr.1766 (1966)

37) G.Ebert
Kolloid Z.216 - 217,306 (1967)

38) H.Zahn und K.Traumann
Melliand Textilb.35,1069 (1954)

39) L.Mandelkern,J.C.Halpin,A.F.Diorio und A.S.Posner
J.A.C.S.84,1383 (1962)

40) G.Ebert und J.Wendorff
Kolloid Z.216-217,277 (1967)

41) F.H.Müller und H.Martin
Kolloid Z.172,97 (1960)

42) H.Martin und F.H.Müller
Kolloid Z.191,1 (1963)

43) F.H.Müller und H.Martin
J.Pol.Sci.66,83 (1964)

44) F.H.Müller und H.G.Kilian
unveröffentlicht

45) G.Ebert
Melliand Textilb.48,87 (1967)

46) H.G.Kilian
Habilitationsschrift (Marburg 1965)

47) G.Adam und F.H.Müller
Kolloid Z.192,29 (1963)

48) F.Oehme
Chemische Analysen durch Messung mit Hochfrequenz (Weilheim)

49) G.Ebert und F.H.Müller
Kolloid Z.214,38 (1966)

50) H.S.Frank und Wen-Yang Wen
Disc.Farad.Soc.24,133 (1957)

51) H.S.Frank und M.W.Evans
J.Chem.Phys.13,507 (1945)

52) O.Y.Samoilov
Disc.Farad.Soc.24,141 (1957)

53) H.G.Hertz und M.D.Zeidler
Ber.Bunsenges.phys.Chem.68,821 (1964)

54) E.Wicke
Angew.Chemie 78,1 (1966)

55) M.Eigen und E.Wicke
Ber,Bunsenges.phys.Chem.55,354 (1951)

56) E.Wicke,M.Eigen und Th.Ackermann
Z.Phys.Chem.N.F.1,340 (1954)

57) Th.Ackermann
Ber.Bunsenges.phys Chem.62,411 (1958)

58) Th.Ackermann und F.Schreiner
Ber.Bunsenges.phys.Chem.62,1143 (1958)

59) J.B.Hasted
J.Chem.Phys.20,1452 (1952)

60) J.B.Hasted
J.Chem.Phys.29,17 (1958)

61) H.G.Hertz und W.Spalhoff
Ber.Bunsenges.phys.Chem.63,1096 (1959)

62) H.G.Hertz
Ber.Bunsenges.phys.Chem.67,311 (1963)

63) H.G.Hertz und M.D.Zeidler
Ber.Bunsenges.phys.Chem.67,774 (1963)

64) H.G.Hertz und M.D.Zeidler
Ber.Bunsenges.phys.Chem.68,821 (1964)

65) D.W.Mc Call und D.C.Douglas
J.Phys.Chem.69,2001 (1965)

66) G.W.Brady
J.Chem.Phys.28,464 (1958)

67) I.Beck
Phys.Z.40,474 (1949)

68) W.J.Danilow und W.J.Neimark
Phys.Z. (russ) 10,673 (1936)

69) O.J.Samoilow
Die Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen (Leipzig 1961)

70) W.J.Danilow und J.W.Radtschenko
J.E.T.Ph. (russ.) 7,1158 (1937)

71) P.Alexander
Melliand Textilb.31,550 (1950)

72) P.Alexander,R.F.Hudson und C.Earland
Wool,its Chemistry and Physics (London 1963)

73) W.G.Crewther und L.M.Dowling
Text.Res.J.29,541 (1959)

74) W.G.Crewther,R.D.B.Fraser,F.G.Lennox und H.Lindley
Advances in Protein Chem.20,280 (1965)

75) G.Ebert
Kolloid Z.214,34 (1966)

76) Gmelin
Handb.d.anorg.Chem.Bd.22

77) L.F.Cavalieri und B.H.Rosenberg
J.A.C.S.79,5352 (1957)

78) D.A.Cox und A.R.Peacocke
J.Poll.Sci.23,765 (1957)

79) W.Kauzmann
Advances in Protein Chem.14,1 (1959)

80) C.Schellmann
C.R.Trav.Lab.Carlsberg;Ser.Chim.29,223 (1955)

81) Irving,M.Klotz und J.S.Franzen
J.A.C.S.82,5241 (1960)

82) C.F.Jacobsen und K.Linderström-Lang
Nature 164,411 (1949)

83) H.S.Frank und M.W.Evans
J.Chem.Phys.13,507 (1945)

84) J.A.V.Butler
Trans.Farad.Soc.33,235 (1937)

85) D.D.Eley
Trans.Farad.Soc.35,283 u.1421 (1935)

86) J.T.Edsall und G.Scatchard
Proteins,Amino Acids and Peptides as Dipolar Ions (1943)

87) G.Nemethy und H.A.Scheraga
J.Chem.Phys.36,3382 (1962)

88) G.Nemethy und H.A.Scheraga
J.Chem.Phys.36,3401 (1962)

89) G.Nemethy und H.A.Scheraga
J.Phys.Chem.66,1773 (1962)

90) G.Nemethy
Angew.Chem.79,260 (1967)

91) C.Tanford
J.A.C.S.84,4240 (1962)

92) M.Spei
Dissertation Aachen (1966)

93) S.J.Singer
Advances in Protein Chem.17,1 (1962)

94) J.C.Kendrew,H.C.Watson und B.E.Strandbey
Nature 190,666 (1961)

95) P.H.Hippel und K.Y.Wong
J.Biol.Chem.240,3909 (1965)

96) P.H.Hippel und K.Y.Wong
Science 145,577 (1964)

97) P.H.Hippel und K.Y.Wong
Biochem.1,664 (1962)

98) P.H.Hippel und K.Y.Wong
Biochem.2,1387 (1963)

99) E.E.Schrier und H.A.Scheraga
Biochem.Biophys.Acta 64,406 (1962)

100) E.E.Schrier,R.T.Ingwall und H.A.Scheraga
J.Phys.Chem.69,298 (1965)

101) D.W.Wetlaufer und R.Lovrien
J.Biol.Chem.239,596 (1964)

102) J.Schnell und H.Zahn
Makr.Chem.84,192 (1965)

103) H.Zahn
Kolloid Z.197,14 (1964)

104) J.Schnell und H.Zahn
Makr.Chem.84,192 (1965)

105) H.Zahn und G.Blankenburg
Text.Res.J.34,176 (1964)

106) J.A.Mac Laren
Austr.J.Chem.15,824 (1962)

107) P.L.Whitney und C.Tanford
J.Biol.Chem.237,1735 (1962)

108) W.Bruning und A.Holtzer
J.A.C.S.83,4865 (1961)

109) D.B.Wetlaufer,S.K.Match,L.Stoller und R.I.Coffin
J.A.C.S.86,508 (1964)

110) G.C.Kreshek,H.Schneider und H.A.Scheraga
J.Phys.Chem.69,3132 (1965)

111) R.D.Waldren
J.Chem.Phys.26,809

112) A.Allerhand und A.R.Peacocke
J.Pol.Sci.23,765 (1957)

113) W.Stein
Dissertation (Aachen 1967)

114) G.Ebert
Habilitationsschrift (Marburg 1968)

115) K.Laskowski und H.A.Scheraga
J.A.C.S.78,5793 (1956)

116) K.Laskowski und H.A.Scheraga
J.A.C.S.76,6305 (1954)

117) J.M.Sturtevant,N.Lask,T.H.Donnelly und H.A.Scheraga
J.A.C.S.77,6168 (1955)

118) W.Heise und H.G.Kilian
Persönliche Mitteilung

119) W.G.Crewther und L.M.Dowling
J.Text.Inst.51,T 775 (1960)

120) C.H.Bamford,A.Elliot und W.E.Handby
Synthetic Polypeptides (New York 1956)

121) M.G.Dobb,F.R.Johnstom und J.A.Nott
J.Text.Inst.52,T 153 (1961)

122) G.Ebert und J.Wendorff
Unveröffentlichte Untersuchungen

123) J.Griffith und A.E.Alexander
Text.Res.J.27,755 (1957)

124) R.W.Burley
Nature 175,510 (1955)

125) H.L.Schläfer und W.Schaffernicht
Angew.Chemie 72,618 (1960)

126) R.J.De Sando und F.H.Brown
J.Phys.Chem.72,1088 (1968)

127) P.Alexander,R.F.Hudson und C.Earland
Wool,its Chemistry and Physics (London 1963)

Danksagung

Frau Diplom-Chemiker Ch.Ebert danke ich für ihre Unterstützung bei den chemischen Arbeiten.

Frau I.Hartstock, Frau Hass und Fräulein M.L.Paulisch spreche ich für ihre Hilfe meinen besten Dank aus.

8. Lebenslauf

Als Sohn des Gutsverwalters Dr.Heinz Wendorff und seiner Ehefrau Elfriede,geb.Neuwohner,wurde ich am 19.April 1941 in Naugard/Pommern geboren.

Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Volksschulen in Mandelsloh,Bad Nenndorf und Rodenberg.1952 bestand ich die Aufnahmeprüfung am Neusprachlichen Gymnasium in Bad Nenndorf.Dort legte ich 1961 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1961 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Philipps-Universität in Marburg.Im April 1963 bestand ich hier die Diplom-Physiker-Vorprüfung,imApril 1966 die Diplom-Physiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit führte ich im Institut für Polymere aus,sie hatte das Thema:

" Untersuchungen an Hostaflon C2 über die Zeitabhängigkeit des $\tan\delta$ bei konstanten Temperaturen oberhalb von 200°C "

Meine Dissertationsarbeit habe ich 1966 ebenfalls im Institut für Polymere begonnen.